

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS-XI
(CENTRE D'ORSAY)

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude WACHÉ

1^{re} THÈSE

**Quelques observations
relatives aux phénomènes de ségrégation
intergranulaire dans le nickel**

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 3 mars 1970 devant la Commission d'examen

MM. GUINIER **Président**

FRIEDEL
LACOMBE } **Examineurs**
PHILIBERT

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS-XI
(CENTRE D'ORSAY)

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude WACHÉ

1^{re} THÈSE

**Quelques observations
relatives aux phénomènes de ségrégation
intergranulaire dans le nickel**

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 3 mars 1970 devant la Commission d'examen

MM. GUINIER Président

FRIEDEL
LACOMBE
PHILIBERT

} Examineurs



AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie Française, dont je tiens à remercier la Direction pour les conditions de travail qui m'ont été accordées.

Je remercie vivement M. le professeur Jacques FRIEDEL, qui a bien voulu s'intéresser à cette étude et la diriger.

A M. le professeur André GUINIER et à M. le professeur Paul LACOMBE, qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse, j'exprime toute ma gratitude.

Je tiens à assurer de toute ma reconnaissance M. le professeur Jean PHILIBERT, qui, comme chef de Département, puis comme conseiller scientifique à l'IRSID, m'a prodigué de nombreux conseils et encouragements.

Je suis également heureux d'exprimer ma reconnaissance à M. Jean PLATEAU, chef de la Division des Etudes Fondamentales au Centre de Recherches de la Compagnie Péchiney, et à M. Gilles POMEY, chef du Groupe Métallurgie Physique à l'IRSID, qui m'ont encouragé et soutenu à différentes étapes de cette étude.

MM. Guy HENRY et Roland TIXIER savent combien leur aide m'a été précieuse et efficace; qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie enfin tous mes collègues de l'IRSID qui, à des titres divers et dans des tâches souvent ingrates, ont contribué à la réalisation de ce travail; qu'il me soit permis de citer en particulier Mmes C. CRETIN et S. GAUBE et MM. G. MOREAU et C. PASCUAL.

SOMMAIRE

	Pages		Page
AVANT-PROPOS.	3	DEUXIÈME PARTIE	
INTRODUCTION.	7	MATERIAUX UTILISES ET METHODES D'ESSAIS	
PREMIÈRE PARTIE		I. — <i>Matériaux utilisés.</i>	28
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE		II. — <i>Méthodes d'essais.</i>	29
I. — <i>Généralités sur les joints de grains.</i>	8	A. - Méthodes classiques.	
A. - Structure des joints de grains.		1) Microscopie optique.	
1) Théorie de Mott.		2) Microscopie électronique.	
2) Théorie de Kê.		3) Essais de traction.	
3) Théories basées sur les modèles de dislocations.		4) Rayons X.	
4) Théorie de Smoluchowski.		a) Diagrammes de Laue en retour.	
5) Théorie de Friedel, Cullity et Crussard.		b) Mesures de paramètres.	
6) Théorie de Brandon.		c) Diagrammes de Lambot-Vassamillet.	
B. - Energies de joints de grains.		B. - Détermination des orientations cristallines au moyen des lignes de glissement.	
1) Energie et tension de joint.		C. - Diagrammes de Kossel.	
2) Mesure des tensions de joints de grains.		1) Généralités sur les lignes de Kossel.	
3) Modèle de Read et Shockley.		2) Géométrie des diagrammes de Kossel.	
4) Modèle de Friedel, Cullity et Crussard.		3) Indexation des diagrammes de Kossel.	
5) Modèle de Goux.		4) Détermination des orientations.	
II. — <i>Les facettes superficielles.</i>	17	5) Mesure des paramètres.	
III. — <i>Les phénomènes de ségrégation* intergranulaire.</i>	19	D. - Microscopie à balayage.	
A. - Moyens de détection et de mesure.		TROISIÈME PARTIE	
1) Méthodes directes.		RESULTATS	
2) Méthodes indirectes.		I. — <i>Résultats relatifs au nickel.</i>	41
B. - Influence de différents facteurs sur les ségrégations.		A. - Micrographie optique.	
1) Composition.		B. - Microscopie électronique.	
2) Traitement thermique.		1) Microfractographie.	
3) Effets de structure.		2) Lames minces.	
C. - Problèmes métallurgiques liés aux ségré- gations intergranulaires.		C. - Essais de tractions.	
IV. — <i>Résultats antérieurs relatifs au nickel.</i>	24	1) Essais à basse température.	
V. — <i>Considérations thermodynamiques.</i>	26	2) Essais à température ambiante.	
Conclusion.	27	3) Essais à haute température.	
		D. - Méthodes classiques de rayons X.	
		1) Diagrammes de Laue.	
		2) Mesures de paramètres.	
		3) Diagrammes de Lambot-Vassamillet.	

- E. - Observation des lignes de glissement.
- F. - Diagrammes de Kossel.
 - 1) Orientation relative de deux grains séparés par un joint à facettes.
 - 2) Mesures de paramètres.
- G. - Microscopie à balayage.
 - 1) Microfractographie.
 - 2) Coupes micrographiques.

II. — Résultats relatifs au fer. 63

QUATRIÈME PARTIE

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

I. — Discussion des techniques. 66

- A. - Détermination des orientations.
- B. - Mesures de paramètres.
- C. - Techniques diverses.

II. — Discussion des résultats métallurgiques. 67

- A. - Résultats relatifs aux ségrégations.
 - 1) Mesures de paramètres cristallins.
 - 2) Sensibilité des joints de grains aux réactifs chimiques.

- B. - Nature des impuretés ségrégées.

- C. - Résultats relatifs à la structure des joints à facettes.

- 1) Fréquence des orientations de coïncidence.
- 2) Structures des facettes.

- D. - Fragilité et facettes.

- E. - Structure interne des grains.

- F. - Généralité des phénomènes de fragilité et de striations intergranulaires.

CONCLUSIONS.

ANNEXE A : Méthode de Drazin et Otte. 71

ANNEXE B : Méthode de Bevis. 73

ANNEXE C : Démonstration des formules de Pitsch. 74

ANNEXE D : Démonstration de la formule de McKay pour la mesure des paramètres. 75

BIBLIOGRAPHIE. 76

Quelques observations relatives aux phénomènes de ségrégation intergranulaire dans le nickel

par Claude WACHÉ

Introduction

Les surfaces de séparation entre deux cristaux, ou joints de grains, ont une structure mal connue et possèdent des propriétés particulières qui conditionnent à leur tour celles de l'ensemble polycristallin.

Des observations courantes montrent que ces joints de grains constituent un lieu de prédilection pour de nombreux phénomènes : précipitation, fissuration... On sait aussi qu'ils ont tendance à recueillir ou à émettre des dislocations et des lacunes, qu'ils ont très probablement une influence sur la répartition des atomes de soluté au sein d'une solution solide.

Les propriétés mécaniques des métaux sont particulièrement sensibles à la structure des joints de grains, certaines structures pouvant être associées à une fragilité intergranulaire qui rend le métal difficilement utilisable. La rupture chemine alors le long des joints de grains au lieu de traverser les grains eux-mêmes.

C. Crussard ¹ a proposé, en 1960, une classification des mécanismes de fragilité intergranulaire. Il suppose qu'un joint de grains peut perdre sa cohésion lorsqu'un constituant étranger vient s'insérer entre les réseaux des deux grains adjacents, et distingue deux types de constituants étrangers :

- les atomes d'impuretés ou éléments d'alliage;
- les lacunes du réseau cristallin.

Le premier cas se subdivise en deux selon que la présence d'impuretés aux joints se manifeste ou non par l'apparition d'une seconde phase.

Crussard note encore qu'un tel rassemblement peut être la conséquence d'un traitement thermique (ségrégation thermique), ou avoir lieu au cours d'une déformation à température suffisamment élevée (ségrégation thermomécanique).

Nombreux sont les exemples de ségrégation thermique qui conduit à l'apparition d'une seconde phase et provoque une fragilité intergranulaire (C. Crussard¹, J. Plateau et G. Henry²). Ceux où cette seconde phase n'apparaît pas sont probablement tout aussi fréquents mais moins bien connus, car il est alors difficile d'obtenir des preuves expérimentales directes. Nous nous proposons de rapporter quelques observations, relatives essentiellement à du nickel technique, qui entrent, semble-t-il, dans cette dernière catégorie de phénomènes. Elles concernent les propriétés mécaniques de ce nickel et la présence de facettes sur certains joints de grains.

Dans une première partie, nous rappelons quelques données sur la structure des joints de grains, et nous résumons les principaux travaux sur le sujet; dans la seconde partie, nous décrivons les techniques expérimentales utilisées; dans la troisième et la quatrième, nous exposons nos résultats et nous en proposons une discussion.

PREMIERE PARTIE

Etude bibliographique

I. — GÉNÉRALITÉS SUR LES JOINTS DE GRAINS

Nous nous proposons tout d'abord de rappeler quelques données sur la structure et l'énergie des joints de grains; les précédentes revues bibliographiques sur ce sujet sont dues essentiellement à D. McLean³ et à S. Amelinckx et W. Dekeyser⁴.

A. - Structure des joints de grains

Rosenhain⁵ d'une part, Hargreaves et Hills⁶, d'autre part, ont émis les premières idées sur la structure des joints de grains dans un métal. Le premier supposait que les deux cristaux voisins étaient séparés par une zone de métal amorphe dont les propriétés pourraient être comparées à celle d'un liquide à l'état surfondu; les seconds supposaient que les atomes occupaient les nœuds du réseau de chaque cristal jusqu'à une ou deux distances interatomiques du joint, et des positions de compromis dans une zone critique limitée à une ou deux couches. Les théories ultérieures précisent ou développent l'une ou l'autre de ces idées.

1) Théorie de Mott⁷.

Cette théorie est une première tentative pour rendre compte du glissement et de la migration des joints dans les métaux.

Considérons deux cristaux A et B, que nous supposons orientés de façon très différente, séparés par un joint de grains. D'après Mott, ce joint est constitué de zones où l'accord entre les réseaux des deux cristaux est bon, séparés par des zones où cet accord est mauvais. Dans le premier type de zones, les atomes peuvent être considérés comme appartenant aux deux réseaux, ils occupent des positions voisines à la fois des nœuds du réseau de A et des nœuds de B; dans le second cas, il y a une solution de continuité brutale entre les deux réseaux, et les atomes ont des positions mal définies. Pour employer l'image de Mott, on a des îlots de bonne concordance séparés par une mer où la concordance est mauvaise.

Mott suppose en outre :

— que les régions où la concordance est bonne offrent au glissement une résistance négligeable;

— que le glissement commence lorsque, dans les « mauvaises » régions, sous l'effet des contraintes extérieures, les atomes deviennent suffisamment désordonnés et sont dans un état analogue à celui dans lequel ils se trouveraient à l'état liquide.

La vitesse de glissement d'un joint peut alors être reliée à la contrainte, la température, la chaleur de fusion et la température de fusion du métal. L'expérience permet d'estimer la proportion relative des zones de bonne et de mauvaise concordance.

Cette théorie a été reprise récemment par Gifkins⁸.

2) Théorie de Ke⁹.

Ke avait observé que les énergies d'activation pour le glissement des grains et pour l'autodiffusion à l'intérieur du grain, quand elles étaient connues pour un même métal, étaient égales. Il en avait déduit que le joint était constitué d'un ensemble de défauts réticulaires analogues à ceux qui sont responsables de la diffusion, c'est-à-dire essentiellement de lacunes. La structure du joint, d'après lui, ne faisait pas intervenir de défauts particuliers.

Une revue récente, par Stevens¹⁰, des principaux travaux consacrés au glissement des joints de grains dans les métaux et à la mesure de l'énergie d'activation qui lui correspond, montre qu'en réalité ces phénomènes sont complexes et qu'il est difficile d'en tirer des conclusions relatives à la structure des joints.

3) Théories

basées sur les modèles de dislocations.

Elles sont dues à Burgers, Bragg, Read et Shockley^{11, 12, 13}.

Cas des grains faiblement désorientés.

Considérons le cristal de la figure 1, qui contient une dislocation-coin en O. Au-dessus

de la ligne AB, il renferme un demi-plan d'atomes supplémentaires OX. Il a tendance à se courber, comme l'indique la figure. Un

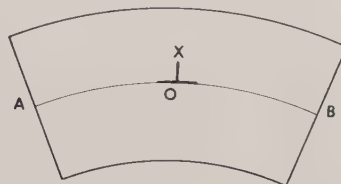


FIG. 1

Demi-plan d'atomes supplémentaires associé à une dislocation-coin, d'après McLEAN³.

ensemble de dislocations-coin tel que celui de la figure 2 entraîne donc une désorientation entre les parties (I) et (II) du cristal qu'il sépare; la désorientation est d'autant plus forte que les dislocations sont plus rapprochées. Un tel ensemble peut constituer un modèle pour un certain type de joints de grains, la désorientation entre les grains est donnée par la formule :

$$2 \sin \frac{\theta}{2} = b/h$$

avec b : vecteur de Burgers de chaque dislocation;

h : distance moyenne entre deux dislocations.

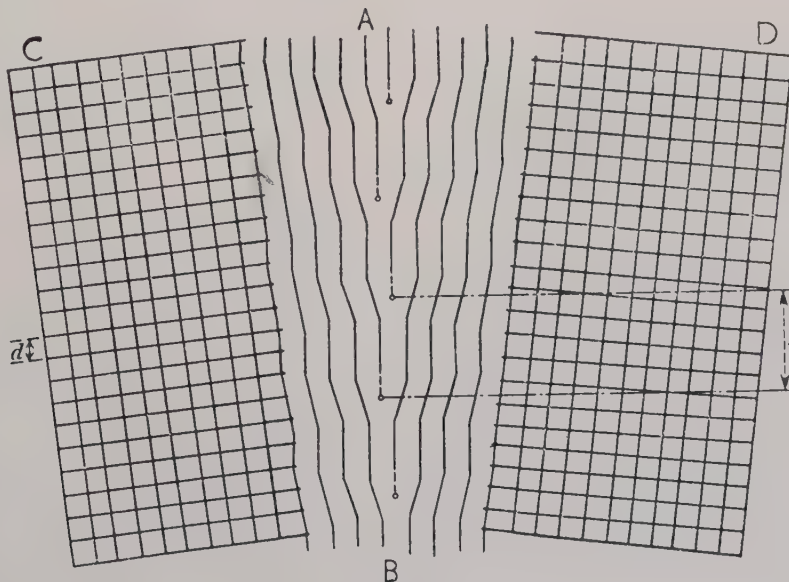


FIG. 2

Désorientation produite par une paroi de dislocations, d'après McLEAN³.

REMARQUE : dans le cas de la figure 2, on passe du cristal (I) au cristal (II) par une rotation autour d'un axe situé dans le plan du joint (perpendiculaire au plan de la figure) : le joint est un joint de flexion symétrique.

Si l'on passait de (I) à (II) par une rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan du joint, on aurait un joint de torsion. Géométriquement, un joint de torsion pourrait être réalisé à partir de deux séries de dislocations-vis perpendiculaires, dans le plan du joint (fig. 3); pour la première série, le vecteur de Burgers serait parallèle à XX' ; pour la seconde série, parallèle à XY . Énergétiquement, une telle configuration risque d'être instable; il faut deux ou trois séries de dislocations suivant le nombre de rangées denses dans le plan du joint.

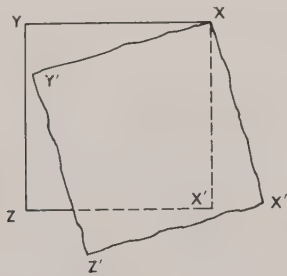


FIG. 3

Rotation produite par une grille de dislocations-vis réparties suivant XY et XX' , d'après McLEAN³.

Revenons à la figure 2 où l'on passait de (I) à (II) par une rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la figure; imaginons une deuxième série de dislocations-croix similaire à la précédente, mais disposée dans le plan du joint de façon à introduire une flexion autour d'un axe parallèle à AB .

La somme des désorientations introduites grâce à ces deux séries de dislocations est une flexion autour d'un axe situé dans le plan du joint et dont la direction est déterminée par le rapport des densités de dislocations des deux arrangements.

La figure 2 est relative à deux grains disposés symétriquement par rapport au joint qui les sépare, mais Read et Shockley¹³ proposent également un modèle dans le cas où il n'en est pas ainsi (fig. 4). Considérons un réseau cubique défini par les trois directions de base Ox , Oy , Oz , xOy étant le plan de la figure, et créons un joint de grains de la façon

suivante : on coupe ce réseau suivant le plan (Oz, OP) , qui fait un angle Φ avec Ox , et on fait tourner les deux morceaux obtenus autour de Oz , en sens inverse l'un de l'autre, chacun d'un angle $\theta/2$. On obtient la configuration de la figure 4b où le nombre de plans x (perpendiculaires à Ox) arrivant sur le joint, par unité de surface du joint, est $\frac{1}{a} \cos \left(\Phi - \frac{\theta}{2} \right)$ dans la partie supérieure et $\frac{1}{a} \cos \left(\Phi + \frac{\theta}{2} \right)$ dans la partie inférieure (a = distance interréticulaire); ceci impose dans le joint une densité de dislocations, de vecteurs de Burgers parallèle à Ox :

$$D_x = \frac{\theta \sin \varphi}{a}$$

(en supposant θ petit).

Il faudra de même des dislocations de vecteurs de Burgers parallèles à Oy , avec une densité

$$D_y = \frac{\theta \cos \varphi}{a}$$

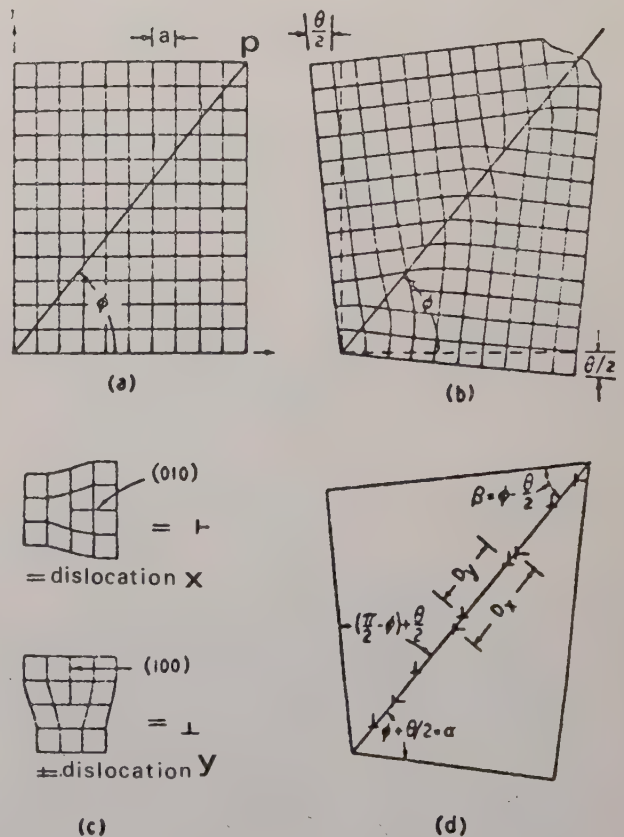


FIG. 4

Modèle pour un joint de grains non symétrique, d'après READ et SHOCKLEY¹³.

On peut donc, en introduisant deux séries de dislocations, construire un joint de grains séparant deux cristaux non symétriques.

On sait qu'un joint de grains est caractérisé par cinq paramètres : trois fixent l'orientation relative des deux grains, les deux autres déterminent la position du joint. Les considérations précédentes montrent qu'il est possible de trouver des arrangements de dislocations permettant de rendre compte d'une désorientation et d'une direction de joint quelconques.

On peut décrire en termes de dislocations des joints correspondant à n'importe quelles valeurs des cinq paramètres, pourvu que les cristaux adjacents ne soient pas trop désorientés.

Cas des fortes désorientations.

Dans le cas symétrique de la figure 2, on est obligé de faire intervenir une densité de dislocations très importante si la désorientation dépasse une quinzaine de degrés; dans les cas non symétriques, la densité de dislocations nécessaire est encore plus importante, et très vite les dislocations ne seront plus individuellement résolues.

De plus, la désorientation entre les deux cristaux est rarement telle que les dislocations nécessaires soient espacées d'un nombre entier de distances interréticulaires; une désorientation donnée peut donc être décrite à partir d'un ensemble de dislocations réparties de façon régulière avec une densité relativement élevée, auquel il faut superposer un ensemble plus complexe de densité plus faible. Ceci est particulièrement important en ce qui concerne l'énergie des joints, qui passe par un minimum chaque fois que ce deuxième ensemble n'est pas nécessaire.

Le point fort de cette théorie est de permettre une évaluation relativement précise des énergies de joints de grains à partir d'énergies de dislocations.

4) Théorie de Smoluchowski ¹⁴.

Smoluchowski propose une synthèse de la théorie de Mott et des théories basées sur les modèles de dislocations. Pour les désorientations inférieures à 15°, le joint est constitué de dislocations séparées par des zones peu désordonnées. Si la distorsion dépasse 15°, certains groupements de dislocations ont tendance à se rassembler en « dislocations géantes » ou dans des régions complètement désordonnées limitées en étendues et séparées

par des zones relativement peu distordues. La proportion des zones complètement désordonnées augmente avec la désorientation, si bien qu'au delà de 35°, elles couvrent toute la surface du joint.

5) Théorie de Friedel, Cullity et Crussard ¹⁵.

Ces auteurs supposent que l'énergie interne d'un atome dans un cristal peut être décomposée en autant de termes qu'il a d'atomes voisins. Ils prennent en considération 12 proches voisins dans le cas du système cubique à faces centrées, 8 proches voisins et 6 seconds voisins dans le cas du système cubique centré. On peut ainsi affecter à chaque liaison une énergie ε : un atome entouré de n voisins aura, s'il est détaché du réseau, une énergie supplémentaire $E = n\varepsilon$. E est l'énergie de sublimation. Friedel et ses collaborateurs utilisent pour E , ainsi que pour les variations de E avec la distance interatomique, les données de Mott ¹⁶ et de Seitz ¹⁷.

Dans le cas d'une surface ou d'un joint de grains, un certain nombre de liaisons sont supprimées ou modifiées : il en résulte une modification d'énergie qui correspond soit à l'énergie superficielle, soit à l'énergie du joint. Ces énergies sont fonctions des paramètres cristallographiques de la surface considérée.

Friedel, Cullity et Crussard se sont limités, pour les énergies de joints, au cas des cristaux symétriques par rapport au plan du joint (macles par mériédrie réticulaire).

6) Théorie de Brandon ^{18, 19}.

Cette théorie a son origine dans la notion de réseau de coïncidence de Frank ²⁰ et de Kronberg et Wilson ²¹.

Considérons deux cristaux, A et B, séparés par un joint de grains. Imaginons que l'on prolonge à l'infini les réseaux cristallographiques des grains A et B de façon à obtenir un enchevêtrement des deux réseaux. Pour certaines orientations particulières du cristal A par rapport à B, les deux réseaux ont des nœuds communs; l'ensemble des nœuds communs constitue alors un réseau fictif que nous appelons réseau de coïncidence. Si le nombre de sites communs est élevé, les joints de grains correspondants peuvent avoir des propriétés remarquables : l'expérience montre qu'ils ont par exemple une vitesse de migration élevée.

Cette définition du réseau de coïncidence n'est autre que la définition des macles donnée par G. Friedel²² : « Deux réseaux sont en position de macles lorsqu'il existe un réseau commun dont tous les nœuds appartiennent à l'un et à l'autre des deux réseaux maclés. »

La théorie de Brandon est relative aux joints de grains fortement désorientés; ses points principaux sont les suivants :

a) Beaucoup de grains adjacents ont une orientation voisine d'une orientation de coïncidence. Nous appelons indice de coïncidence, Σ , l'inverse de la densité de points communs.

b) Si la coïncidence n'est pas exacte, l'orientation réelle peut être décrite à partir de la coïncidence exacte la plus proche en introduisant des dislocations dans le réseau de coïncidence; ces dislocations sont des dislocations partielles puisque la longueur de leur vecteur de Burgers est de l'ordre d'une distance atomique. De cette façon, le vecteur de Burgers des dislocations introduites est défini

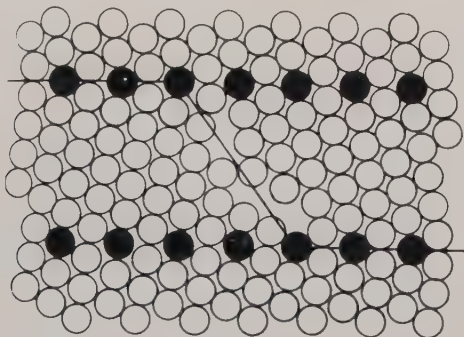


FIG. 5

Joint de coïncidence d'indice 11 dans le système cubique centré. Formation d'une marche, d'après BRANDON¹⁹.

non pas par rapport à l'un des cristaux — ce qui pourrait entraîner une ambiguïté — mais par rapport à l'ensemble des deux cristaux. On peut considérer que ces dislocations forment un sous-joint du réseau de coïncidence. La figure 6 montre une configuration obtenue dans le cas où $\Sigma = 11$.

c) Le joint de grains a tendance à suivre les plans denses du réseau de coïncidence où le désordre atomique est faible : ce sont des plans d'énergie minimale. S'il n'est pas parallèle à un tel plan, il l'emprunte localement et rattrape la désorientation par des marches (fig. 5) le long desquelles le désordre atomique est important.

Goux²³ et Brandon¹⁸ ont répertorié les orientations de coïncidence essentielles du système cubique centré et du système cubique à faces centrées.

Notons d'abord que la désorientation entre deux cristaux de même nature peut être définie par un axe de rotation qui est une direction commune aux deux cristaux et par un angle de rotation; dans le cas général, ce couple axe-angle est unique. Dans le cas du système cubique, par suite de toutes les symétries du cube, il existe en général 24 couples permettant d'effectuer la transformation.

Nous avons groupé dans les tableaux I et II ci-après un ensemble de résultats empruntés à Goux et à Brandon, relatifs aux structures cubiques centrées et cubiques à faces centrées, pour des indices de coïncidence inférieurs ou égaux à 19.

Le tableau I donne, pour chaque Σ , le plan de macle correspondant dans les deux structures; pour $\Sigma = 13, 17$ ou 19, il y a deux solutions dénommées *a* et *b*.

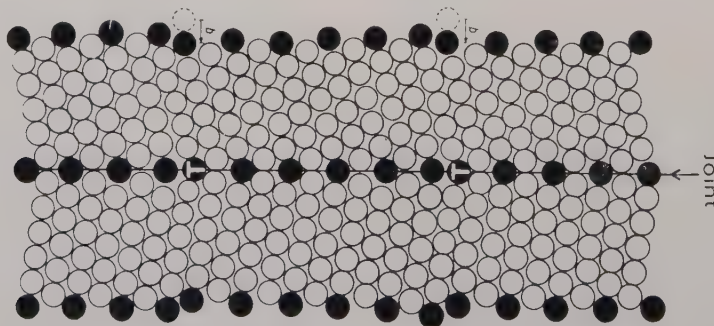


FIG. 6

Cristaux faiblement désorientés par rapport à l'orientation de coïncidence (indice 11), d'après BRANDON¹⁹.

TABLEAU I

Σ	CC	CFC
3	111	112
5	012	013
7	123	123
9	122	114
11	113	233
13 <i>a</i>	320	510
13 <i>b</i>	134	134
15	125	125
17 <i>a</i>	140	350
17 <i>b</i>	223	334
19 <i>a</i>	133	116
19 <i>b</i>	235	235

Le tableau II donne, pour les axes de rotation d'indices cristallographiques les plus faibles (jusqu'à 211), les orientations de coïncidence susceptibles d'être obtenues et les valeurs des rotations correspondantes. Comme indiqué précédemment, une même orientation de coïncidence s'obtient à partir de plusieurs axes de rotation.

TABLEAU II

AXE	Σ	VALEUR de la rotation
100	5	36°9
100	13 <i>a</i>	22°6
100	17 <i>a</i>	28°1
110	3	70°5
110	9	38°9
110	11	50°5
110	17 <i>b</i>	86°6
110	19 <i>a</i>	26°5
111	3	60°
111	7	38°2
111	13 <i>b</i>	27°8
111	19 <i>b</i>	46°8
210	3	131°8
210	5	180°
210	7	73°4
210	9	96°4
210	15	48°2
211	3	180°
211	5	101°6
211	7	135°6
211	11	63°
211	15	78°5

Par analogie avec les résultats de Read et Schockley, Brandon estime que sa théorie permet de rendre compte d'écarts à la coïncidence de l'ordre de $(\pi/12) \cdot (1/\Sigma)$, ces écarts étant relatifs tant à la position de l'axe de rotation qu'à la valeur de l'angle de rotation. D'un point de vue purement géométrique, on pourrait décrire ainsi, d'après lui, environ 40 % de toutes les orientations possibles; pratiquement, les conditions énergétiques font que la théorie doit s'appliquer à un nombre de joints plus importants.

Bollmann²⁴ et Bollmann et Perry²⁵ ont, par la suite, généralisé la notion de réseau de coïncidence.

B. - Energies de joints de grains

1) Energie et tension de joint.

Etant donné un interface d'aire A , le travail à fournir pour le déformer de dA est λdA : λ est la tension interfaciale. Soit F l'énergie libre par unité de surface; dans ces conditions, on doit avoir :

$$\lambda dA = d(FA) = FdA + A \frac{\partial F}{\partial A}$$

Le terme $\frac{\partial F}{\partial A}$ est souvent négligeable; il est nul dans le cas des interfaces liquide-vapeur plans : λ et F sont alors identiques.

Dans le cas général, le terme $\frac{\partial F}{\partial A}$ tient compte de toutes les variations de F avec les paramètres géométriques définissant la surface.

Ce point a été discuté avec précision par Herring²⁶.

2) Mesure des tensions de joints de grains.

Il n'existe pas de mesures directes de l'énergie d'un joint de grains; on peut soit comparer entre eux les énergies de trois joints de grains sécants, soit comparer l'énergie d'un joint à une tension superficielle.

Premier cas.

Si un échantillon polycristallin est recuit suffisamment longtemps, on y rencontre des configurations telles que celles de la figure 7 où trois joints de grains se coupent suivant une ligne perpendiculaire à la surface de l'échantillon en O. Si γ_1 , γ_2 , γ_3 , sont les trois

tensions interfaciales entre les grains adjacents, l'équilibre entre les trois joints est réalisé si :

$$\frac{\gamma_1}{\sin \alpha_1} = \frac{\gamma_2}{\sin \alpha_2} = \frac{\gamma_3}{\sin \alpha_3} \quad (1)$$

Il ne faut pas perdre de vue que les trois tensions interfaciales varient avec la direction des joints, ce qui limite les possibilités d'application de l'équation (1).

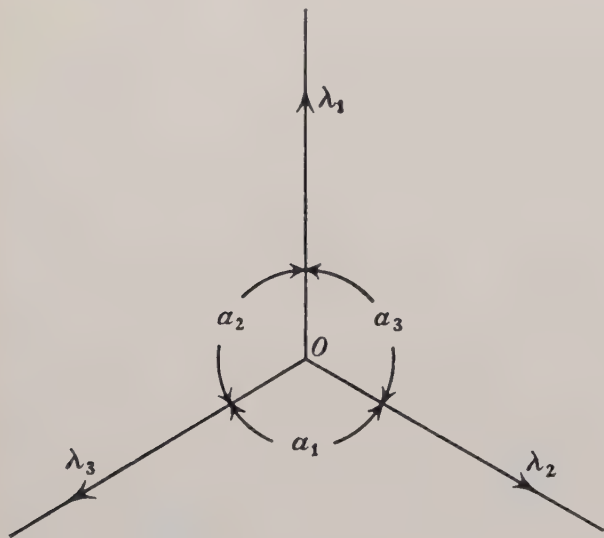


FIG. 7

Equilibre entre trois joints de grains, d'après McLEAN³.

Deuxième cas.

C'est la méthode de l'attaque thermique. La figure 8 montre que, pour qu'il y ait équilibre entre le joint et les tensions superficielles de part et d'autre du joint, on doit avoir :

$$\lambda_j = 2 \lambda_s \cos \alpha/2 \quad (2)$$

Cette méthode suppose que les tensions superficielles soient les mêmes de chaque côté du joint; en réalité, on verra que la tension superficielle de la surface libre d'un cristal peut dépendre assez largement de son orientation.

3) Modèle de Read et Shockley.

Les théories basées sur les modèles de dislocations permettent de calculer l'énergie des joints de grains.

L'énergie d'une dislocation-coin par unité de longueur, est :

$$E = \frac{G b^2}{4 \pi (1 - \nu)} \text{Log} \frac{r}{b} + B_c$$

où G est le module de cisaillement du matériau, b le vecteur de Burgers de la dislocation, ν le coefficient de Poisson et r la distance jusqu'à laquelle est supposé s'étendre le champ de contraintes de la dislocation; B_c est l'énergie de cœur de la dislocation.

Considérons un joint de grains à faible désorientation tel que les deux cristaux adjacents soient symétriques par rapport au plan du joint; il peut être décrit en termes de dislocations-coin superposées, la distance entre deux dislocations voisines étant h , telle que :

$$\theta = \frac{b}{h} \quad (\theta = \text{désorientation})$$

Le nombre de dislocations par unité de surface est $1/h$ et si on suppose que $r = h$, l'énergie du joint s'écrit :

$$E = \frac{G b \theta}{4 \pi (1 - \nu)} \text{Log} 1/\theta + \frac{\theta}{b} B_c^*$$

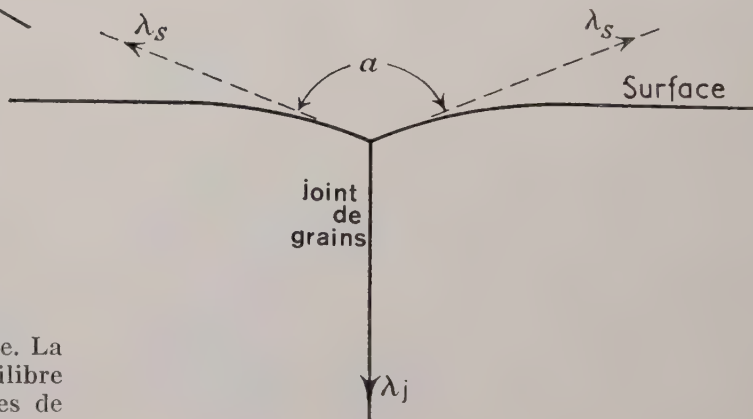


FIG. 8

Equilibre entre tension de joint et tensions superficielles, d'après McLEAN³.

Soit :

$$E = E_0 \theta (A - \text{Log} \theta) \quad (3)$$

avec

$$E_0 = \frac{G b}{4 \pi (1 - \nu)} ; \quad A = \frac{4 \pi (1 - \nu) B_c}{G b^2}$$

* G est le module de cisaillement, b le vecteur de Burgers et B_c l'énergie de cœur de la dislocation.

A fait intervenir l'énergie de cœur de la dislocation; sa valeur est déterminée en cherchant la meilleure correspondance avec l'expérience.

Si le joint n'est pas plan de symétrie pour les deux cristaux, il faut faire intervenir d'autres arrangements de dislocations ayant des vecteurs de Burgers différents. Dans ce cas, la formule (3) reste vraie mais Read et Shockley ont montré que E_0 peut être considéré comme variant proportionnellement à la densité des dislocations supplémentaires introduites, tandis que A varie de façon plus complexe.

De plus, l'équation (3) est valable si la distance entre les dislocations est constante, ce qui suppose du point de vue physique que la distance moyenne entre dislocations soit un nombre entier de distances interatomiques. Considérons une désorientation de $9^\circ,4$ qui correspondrait exactement dans le système cubique simple à une dislocation toutes les six distances interatomiques.

Si, à partir de cette valeur, θ augmente légèrement, l'espacement entre les dislocations doit passer, par endroits, à cinq distances interatomiques et l'effet qui en résulte loin du joint peut être comparé à celui causé par l'addition d'un sixième de dislocation de même signe. De même, si θ diminue, on peut considérer que l'énergie du joint varie comme si on ajoutait localement une fraction de dislocation de signe contraire. Dans les deux cas, l'énergie du joint augmente : chaque valeur de θ correspondant pour h à un nombre entier de distances interatomiques doit correspondre à un minimum de l'énergie; pour des motifs analogues, il doit en être de même aux fortes désorientations pour certaines configurations particulières telles que les macles. Au voisinage de ces minimums, la forme générale de la courbe $E = f(\theta)$ est donnée par l'équation :

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = E_0 \quad (A - \log \theta) - E_0$$

Read et Schockley donnent une courbe (fig. 12) montrant la variation d'énergie interfaciale en fonction de la désorientation pour deux cristaux symétriques par rapport au plan du joint et se déduisant l'un de l'autre par une rotation 2θ autour de la direction $[1\bar{1}0]$.

Ces théories ont été bien vérifiées, en particulier par les expériences de Aust et Chalmers²⁷.

4) Modèle de Friedel, Cullity et Crussard.

Nous avons vu qu'en utilisant les théories de Mott et de Seitz, Crussard, Friedel et Cullity ont mis au point une méthode de calcul de l'énergie de joints de grains; ils l'ont appliquée essentiellement à des cas où les deux cristaux adjacents sont symétriques par rapport au plan du joint.

Par ailleurs, ils ont mesuré un certain nombre d'énergies de joints de grains dans l'aluminium; ces résultats expérimentaux permettent surtout de comparer différents types de joints. Ils montrent que :

— au delà d'une certaine désorientation, mis à part le cas ci-dessous, l'énergie reste constante, elle ne dépend plus, ni de la désorientation, ni du plan du joint;

— quand les deux cristaux ont un plan de symétrie commun, l'énergie est plus faible que dans le cas précédent. Elle est sensiblement indépendante de la position du joint tant que la désorientation ne dépasse pas 7° ; au delà de cette valeur il y a un minimum d'énergie pour la position du joint qui correspond au plan de symétrie.

Dans les cas où l'énergie de joint a pu être mesurée, la correspondance avec les valeurs calculées par Friedel, Cullity et Crussard est bonne.

5) Modèle de Goux.

Considérons le cas de la macle (013) dans le système cubique à faces centrées. La figure 9 représente un plan (100) sur lequel on a fait figurer les projections des centres de tous les atomes du système cubique à faces centrées; les points et les croix correspondent aux deux systèmes de plans (100) qui se superposent en position alternée. On a fait figurer aussi la trace du plan (013).

Le plan (013) est le plan de symétrie pour l'ensemble des deux cristaux maclés; les rangées $[100]$ qui se projettent en A et B peuvent être considérées comme appartenant aux réseaux des deux macles : elles ne sont pas déplacées par la présence du joint, ou le sont peu et dans le plan du joint. Par contre, la rangée C et sa symétrique C' doivent être déplacées : Goux suppose qu'elles se déplacent par glissement d'un plan dense qui les contient; ici (010). L'amplitude du glissement est telle que la rangée C doit venir se placer soit dans le plan (013) soit à une distance de celui-ci égale à une distance interatomique; c'est en

fait la première solution la plus favorable. Un glissement analogue mais de signe opposé amène D dans (013).

La figure 10 représente ainsi l'amplitude des glissements des plans (010) successifs nécessaires pour obtenir l'arrangement considéré comme le plus favorable le long de AB. Cette amplitude est une fonction périodique.

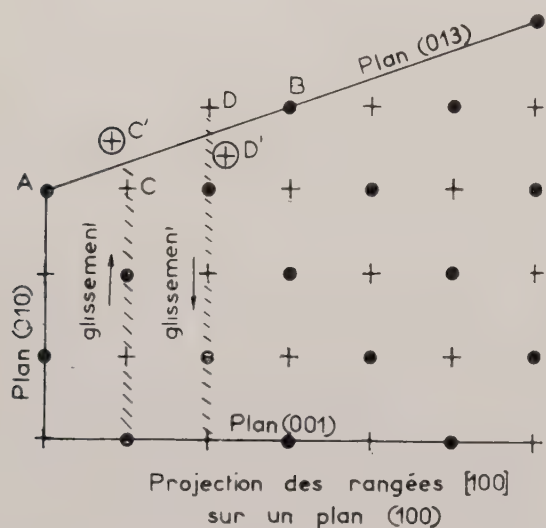


FIG. 9

Schéma montrant la structure d'un joint de macle d'accolement (013), d'après Goux²³.

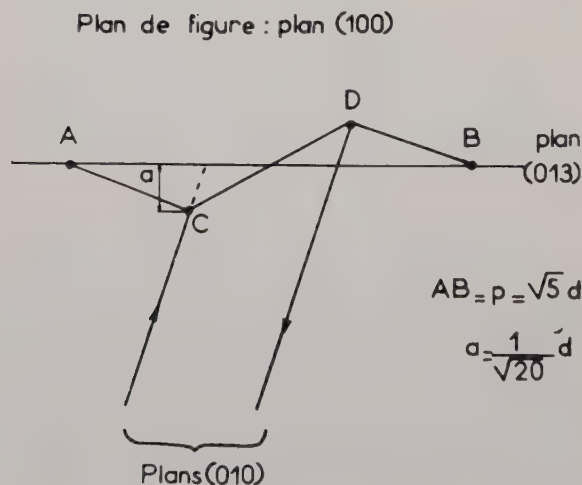


FIG. 10

Représentation schématique des glissements en fonction de l'abscisse sur la trace du joint de macle de plan d'accolement (013), d'après Goux²³.

L'idée de Goux consiste à examiner un problème élastique analogue en milieu continu. Considérons un trièdre de référence trirectangle $oxyz$ et le milieu semi-infini limité par le plan $y = 0$, tel que $y > 0$. La direction Oz correspond à la direction [100], le plan xOz correspond au plan (013).

On cherche un système de déplacements et de contraintes tel que les déplacements soient indépendants de z et fonctions périodiques de x . Goux retient un système de déplacements de la forme :

$$u = a \sin \frac{2\pi}{p} x \cdot e^{-(2\pi/p)y}$$

$$v = a \cos \frac{2\pi}{p} x \cdot e^{-(2\pi/p)y}$$

$$w = 0.$$

L'énergie élastique accumulée est alors :

$$W = \pi \mu \frac{a^2}{p} \text{ ergs/cm}^2$$

avec :

μ = module de Coulomb (dynes/cm²)

p = période le long de Ox

a = amplitude en cm.

Dans le cas d'un joint de grains, l'énergie du joint peut être assimilée au double de cette valeur.

Goux a généralisé cette méthode à différents types de joints de grains en imaginant dans chaque cas des amplitudes et des périodes appropriées pour les déplacements atomiques :

- joints de faible désorientation;
- joints de macle;
- joints voisins d'un plan de macle.

Il construit ainsi, de façon approchée, la courbe de la figure 11 donnant l'énergie de joints de grains en fonction de la désorientation, pour un réseau cubique et des désorientations par rotation autour de la direction [001].

L'allure générale de la courbe est très semblable à celle de la figure 12 donnée par Read et Shockley pour des désorientations autour de $[1\bar{1}0]$.

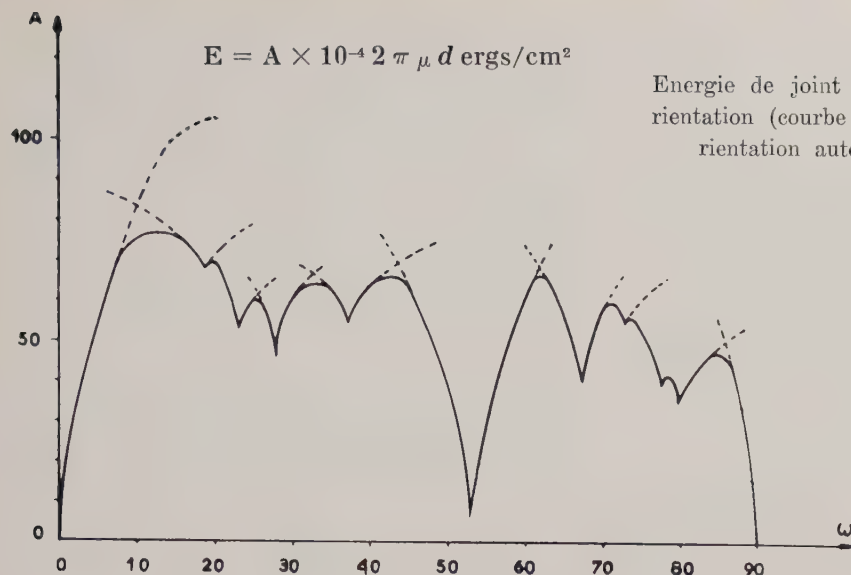
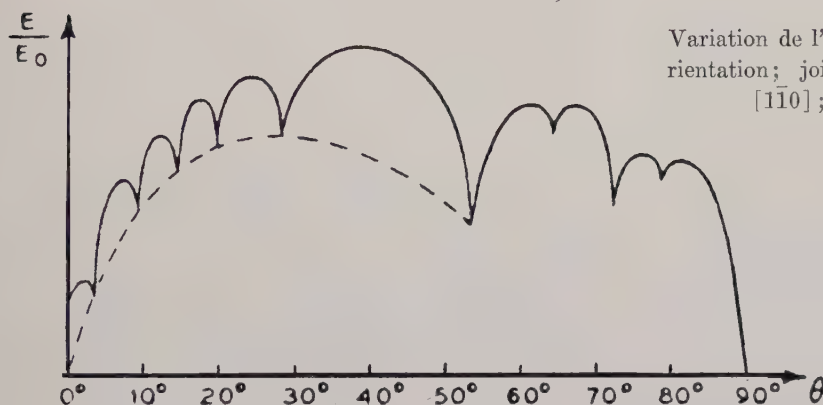


FIG. 11

Energie de joint de grain en fonction de la désorientation (courbe calculée) : réseau cubique, désorientation autour de (100), d'après Goux²³.

FIG. 12



Variation de l'énergie de joint de grains avec la désorientation; joint de flexion symétrique autour de $[110]$; d'après READ et SHOCKLEY¹³.

II. — LES FACETTES SUPERFICIELLES

De nombreux auteurs ont observé, dans les premiers stades de l'oxydation des métaux et alliages, l'apparition des facettes à la surface du métal; on peut citer parmi ces auteurs Rhead²⁸, Mykura²⁹, Meijering³⁰, Gjostein³¹, et particulièrement en France J. Moreau et J. Bénard³². Ces phénomènes présentent une certaine analogie avec les phénomènes intergranulaires que nous nous proposons d'étudier et c'est pourquoi nous leur consacrons un paragraphe.

Si l'on soumet un alliage fer-chrome à 18 % de chrome, poli spéculairement, à l'action d'une atmosphère H_2/H_2O à haute température, on peut observer trois comportements différents suivant la température et suivant la pression partielle en oxygène. A une tempé-

rature donnée et pour des pressions partielles en oxygène décroissantes, on observe successivement trois domaines (la figure 13 montre les limites des différents domaines) :

- 1) Un domaine A où la surface de l'échantillon se recouvre de facettes et de germes d'oxyde de chrome.
- 2) Un domaine B où cette surface se recouvre uniquement de facettes.
- 3) Un domaine C enfin où la surface reste polie spéculairement.

De plus, le passage d'un domaine à l'autre est réversible. Une famille de facettes au moins correspond à des plans du métal de densité atomique élevée. Bénard a étudié la cinétique de leur formation en fonction de l'orientation cristallographique de la surface initiale. Bé-

nard et ses collaborateurs ont, par la suite, observé des phénomènes analogues sur le cuivre et sur l'argent; leur interprétation est basée sur les faits suivants :

— la tension superficielle d'un cristal est fonction de l'orientation cristallographique de sa surface et elle est minimale pour certaines orientations particulières, en général les orientations denses;

— la tension superficielle est susceptible d'être diminuée considérablement par la présence d'atomes adsorbés; de plus, les orientations denses seraient plus affectées que les autres par cette adsorption.

Du point de vue thermodynamique, les études les plus récentes sur cette question sont celles de Meijering³⁵ et celles de Gjostein^{36, 37}. On utilise souvent dans ce domaine le « graphe γ » (γ plot) ou $1/\gamma$: : surface constituée, pour un cristal donné, en portant dans chaque direction de l'espace à partir d'une origine O un vecteur ayant pour longueur la tension superficielle γ — ou son inverse $1/\gamma$ — d'un élément de surface libre perpendiculaire à cette direction.

Meijering montre que le « graphe $1/\gamma$ » permet de prévoir quand un plan d'orientation donnée se décompose en facettes. L'orientation des facettes possibles s'obtient en recherchant

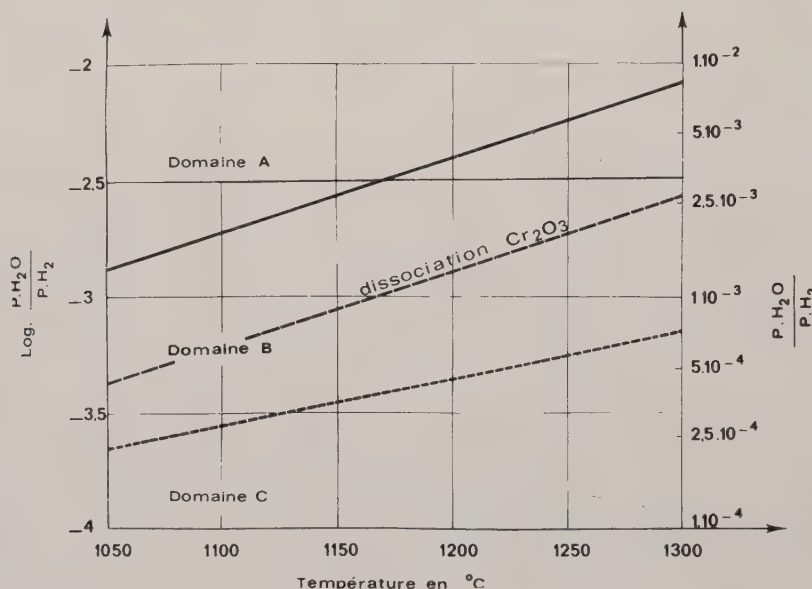


FIG. 13

Différents domaines d'oxydation superficielle d'un alliage fer-chrome à 18 % de chrome, d'après MOREAU et BÉNARD³².

Dans ces conditions, une surface d'orientation cristallographique quelconque mise au contact d'une atmosphère oxydante peut gagner en stabilité en adoptant un profil à facettes. Ce comportement est le comportement le plus fréquent, mais l'inverse peut également se produire, les plans denses se couvrant de facettes. Ceci a été observé par Perdereau³⁸.

Ces observations et l'interprétation qu'en donne Bénard sont confirmées par celles de Rhead et Mykura³³ et celles de Rhead et McLean³⁴ sur l'attaque thermique de l'argent et la variation d'énergie superficielle de l'argent en fonction de l'orientation.

les plans tangents multiples à la surface. Le « graphe $1/\gamma$ » peut d'ailleurs être traité de la même façon que la surface d'enthalpie libre d'un diagramme ternaire dans la recherche de la composition des phases stables. L'apparition de facettes, pour un état physico-chimique donné de la surface du cristal, dépend donc de la courbure des « graphes γ et $1/\gamma$ ».

Gjostein a étudié l'influence de l'adsorption d'atomes étrangers sur la configuration du « graphe γ »; cette influence est complexe et dépend des énergies d'adsorption de ces atomes sur les différents sites : décrochement, gradin ou terrasse. Gjostein montre néanmoins qu'elle

conduit à une modification de la courbure du « graphe γ » au voisinage des minimums. Ceci constitue une bonne explication thermodynamique des observations de Bénard et de l'interprétation qu'il en donne.

III. — LES PHÉNOMÈNES DE SÉGRÉGATION INTERGRANULAIRE

Nous nous limitons aux ségrégations consécutives à un traitement thermique (ségrégations thermiques) qui ne s'accompagnent pas de l'apparition d'une seconde phase.

A. - Moyens de détection et de mesure

Westbrook³⁹ a passé en revue ces différentes méthodes. On peut distinguer :

1) Méthodes directes.

Certains auteurs ont employé avec succès des méthodes chimiques classiques; en général ils cherchent à attaquer des surfaces de rupture intergranulaires et analysent ensuite le réactif. Arkharov⁴⁰ a ainsi mis en évidence des ségrégations de phosphore dans un acier au nickel-chrome, Westbrook et Wood⁴¹ des ségrégations d'azote dans un composé intermétallique AgMg.

Une méthode plus sensible consiste évidemment à faire appel aux radiotraceurs et à l'autoradiographie. Les travaux les plus spectaculaires dans ce domaine sont ceux de Inman et Tipler⁴² (ségrégation du phosphore dans des alliages à base de fer), Ainslie⁴³ et Leymonie⁴⁴ (ségrégation du soufre dans le fer de haute pureté), et aussi Weinberg⁴⁵ et Thomas et Chalmers⁴⁶.

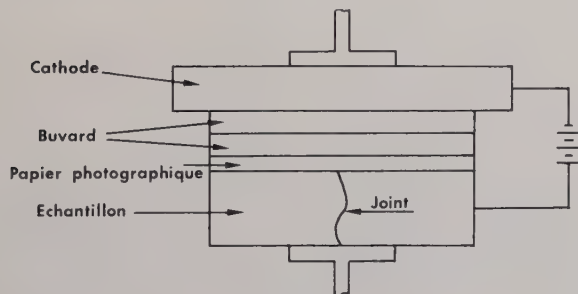


FIG. 14

Dispositif pour la détection électrographique
des ségrégations de soluté,
d'après ACHTER et SMOLUCHOWSKI⁴⁸.

Glazunow⁴⁷ et Achter et Smoluchowski⁴⁸ ont développé une technique électrographique schématisée figure 14; ils utilisent un papier photographique dont la gélatine contient un ion approprié, destiné à réagir avec l'élément ségrégeant qu'on veut détecter. Le papier buvard est imprégné d'électrolyte et l'application d'un champ électrique fait passer l'élément étudié de l'échantillon dans la gélatine du papier photographique, sous forme d'ion. Il est alors mis en évidence par des procédés photographiques habituels ou éventuellement par sa simple coloration.

Le microanalyseur à sonde électronique n'a pas donné dans ce domaine les résultats escomptés, sa résolution est probablement insuffisante, à moins de travailler sur des lames minces.

Le microscope à émission de champ, par contre, devrait donner dans un proche avenir des résultats intéressants : Brandon⁴⁹ et ses collaborateurs ont déjà observé dans des alliages tungstène-rhénium des effets complexes qui semblent devoir être attribués à une ségrégation de l'oxygène aux joints des grains.

Citons encore parmi les méthodes directes :

— les pertes d'énergie de plasmon; elles ont été utilisées par Cundy et Metherell⁵⁰ dans des alliages aluminium-magnésium pour mettre en évidence des ségrégations de magnésium aux joints des grains;

— la spectrométrie d'électrons Auger : les possibilités d'emploi de cette technique ont été discutées en particulier par Palmberg⁵¹ et par Harris⁵².

2) Méthodes indirectes.

a) Métallographie.

Les réactifs d'attaque métallographique ont dans certains cas vis-à-vis des joints de grains un comportement qu'il est tentant de relier à des ségrégations d'impuretés; il en est de même de certains effets d'attaque thermique. Ces méthodes ne s'appliquent qu'à des cas particuliers. On peut citer dans ce domaine Perryman⁵⁵.

De même, on peut observer en microscopie électronique, sur des lames minces, des effets de contraste qui peuvent s'expliquer soit par une dissolution, soit par une résistance anormale du joint de grains pendant la préparation de la lame. Philips⁵³ et McLean⁵⁴, dans des alliages fer-carbone et fer-azote, attribuent de tels effets à des ségrégations.

b) Techniques de rayons X.

Ces techniques ont été appliquées à l'étude des ségrégations par les chercheurs russes et en particulier Arkharov. On peut mettre en évidence trois effets :

— un effet sur le paramètre réticulaire (Arkharov^{58, 59}) : si l'on suppose que seule intervient dans la mesure du paramètre la matrice intracristalline homogène, on peut s'attendre à ce que le paramètre varie suivant que les impuretés sont réparties aux joints des grains ou dans la matrice. De même, il doit varier avec la grosseur de grains de l'échantillon étudié : si le « volume de joints de grains » varie, la concentration dans la matrice doit aussi varier ;

— un effet de diffusion aux petits angles (Arkharov^{58, 59}) : la présence des impuretés aux joints des grains est supposée accroître leur largeur effective et augmenter la diffusion aux petits angles. Arkharov a mis en évidence cet effet en comparant des échantillons de cuivre et d'argent de puretés différentes ;

— un effet de différence d'absorption en microradiographie a été observé dans les alliages aluminium-argent dans lesquels l'argent est ségrégué aux joints des grains (Arkharov⁶⁰).

c) Mesure des énergies superficielles et des énergies de joints.

La méthode consiste à mesurer le rapport énergie superficielle/énergie de joint de grains par la méthode décrite au paragraphe I.B.1. On peut, de plus, dans certains cas, avoir une estimation de l'énergie superficielle par une méthode telle que celle du fluage nul d'un fil : l'énergie du joint est alors déterminée. White, Adams et Wulff⁶¹ ont fait de telles mesures sur des alliages-cuivre-or ; elles montrent qu'à chacune des extrémités du diagramme Au-Cu la tension superficielle et l'énergie de joint diminuent quand on ajoute l'autre constituant. Ceci implique, d'après le théorème de Gibbs, une ségrégation des impuretés aux interfaces. Inman et Tipler⁶² ont discuté en détail ces phénomènes.

d) Propriétés électriques.

Il a parfois été possible de relier des anomalies de résistivité électrique à une ségrégation aux joints des grains. De même, certains auteurs ont mis en évidence des différences entre la valeur du potentiel d'électrode d'un métal au centre des grains et sa valeur au voisinage immédiat des joints. Toutefois la technique la plus intéressante dans le domaine des

mesures électriques paraît être celle de Westbrook, Seybolt et Peat⁶³ : elle consiste à mesurer la différence de potentiel entre un fil de tungstène chauffé et la surface de l'échantillon. Quand le fil, déplacé à la surface de l'échantillon, traverse un joint de grains, des variations de 30 % peuvent être enregistrées dans la différence de potentiel. La figure 15 montre le schéma du montage utilisé et la courbe obtenue avec du plomb contenant de l'étain comme impurété.

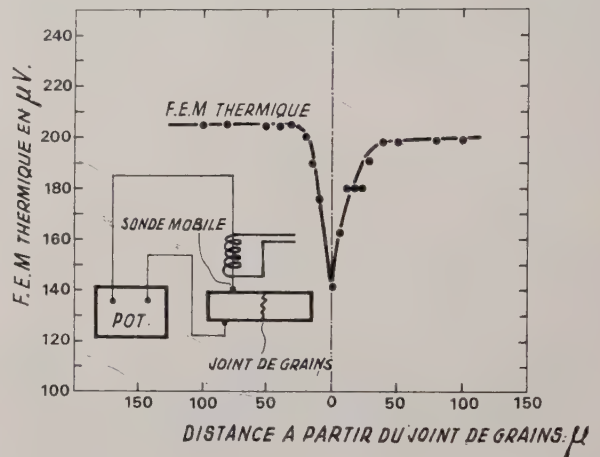


FIG. 15

Analyse par sonde thermoélectrique d'un échantillon de plomb de zone fondue contenant 35 ppm d'étain (atomique), d'après WESTBROOK, SEYBOLT et PEAT⁶³.

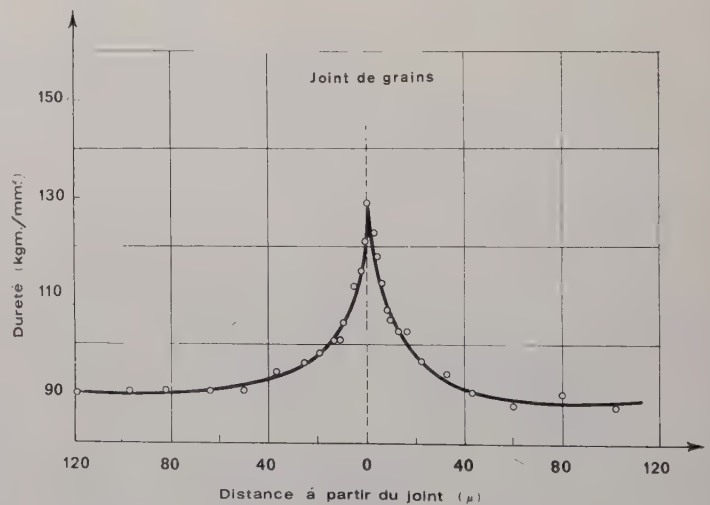


FIG. 16

Profil de microdureté d'un joint de grains, montrant la ségrégation du soufre dans un alliage fer-soufre, d'après WESTBROOK et WOOD⁶⁴.

e) Microdureté.

C'est une technique très délicate et ses résultats ont parfois été contestés. Aust, Westbrook et leurs collaborateurs en ont cependant tirés des résultats très spectaculaires. Un exemple est montré figure 16; il s'agit de la variation de dureté au voisinage d'un joint de grains dans un échantillon de fer contenant des impuretés de soufre (Westbrook⁶⁴).

f) Etude de la vitesse de migration des joints.

La présence d'impuretés dans un joint de grains a une influence sur sa vitesse de migration et aussi sur l'énergie d'activation de cette migration. Ces deux points ont été étudiés en particulier par Aust⁶⁵ et par Dimitrov⁶⁶.

g) Mesure des vitesses de diffusion intergranulaire.

Rosso, Aucouturier et Lacombe⁶⁷ ont mis en évidence une influence de la ségrégation du carbone sur la vitesse de diffusion intergranulaire du soufre radioactif.

B. - Influence de différents facteurs sur les ségrégations

1) Composition.

Westbrook et Aust⁶⁸, utilisant la technique de la microdureté, ont étudié l'influence de différentes additions sur le durcissement du joint de grain dans des bicristaux de plomb de haute pureté.

Notons tout d'abord qu'ils observent une différence de dureté entre le joint de grains et la matrice dans du plomb de pureté cinq 9 alors qu'ils n'en observent plus dans le même plomb après raffinage par zone fondue.

En faisant différentes additions à ce plomb de zone fondue, ils constatent que :

— le durcissement du joint augmente avec l'importance de l'addition; pour les faibles additions, cette augmentation est linéaire;

— l'effet est d'autant plus important que l'impureté est moins soluble dans le plomb;

— les dimensions relatives des atomes du solvant et du soluté, ainsi que leurs valences respectives semblent avoir une influence sur l'interaction joint de grains-soluté.

La figure 17 montre quelques-uns des résultats d'Aust. La ségrégation d'un soluté vers les joints de grains de son solvant peut de plus être affectée de façon importante par la présence d'un troisième élément : Arkharov⁵⁶⁻⁵⁷ a montré par exemple que le fer empêche la ségrégation de l'antimoine aux joints de grains du cuivre. La figure 18 extraite d'un travail de Westbrook⁶⁹ traitant de l'influence d'additions de tungstène sur la température de recristallisation du fer montre que le tungstène agit très probablement sur les autres impuretés présentes dans le métal.

Westbrook³⁹ énumère les différentes éventualités possibles quand deux solutés sont en présence :

— ils peuvent ségréger de façon compétitive;

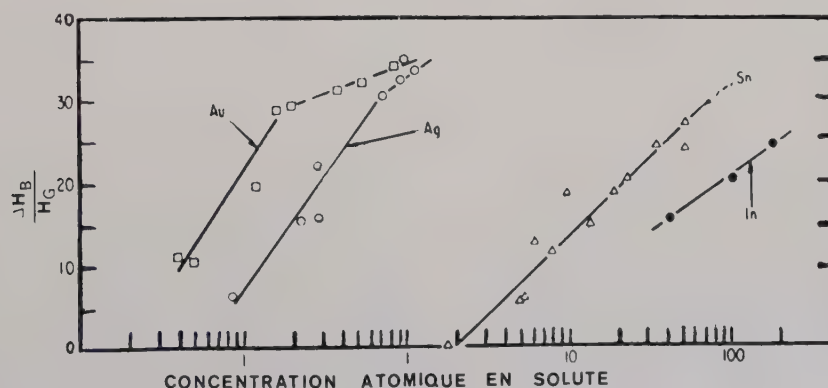


FIG. 17

Durcissement relatif du joint de grains en fonction de la concentration en soluté, dans un bicristal de plomb de zone fondue, d'après WESTBROOK et AUST⁶⁸.

— le second peut affecter la solubilité du premier dans la matrice;

— les deux solutés peuvent former un complexe;

— le second peut agir sur le coefficient de diffusion du premier ou sur la cinétique des réactions qui le font intervenir;

— leurs effets peuvent enfin se compenser, en particulier si les dimensions des atomes sont très différentes.

Par ailleurs il existe des cas où l'excès de dureté aux joints ne se manifeste pas immédiatement après trempe; il apparaît par la suite et augmente progressivement jusqu'à une valeur d'équilibre (Westbrook et Floreen⁷⁰).

3) Effets de structure.

On peut s'attendre à ce que la quantité d'impuretés ségrégée à un joint de grains dépende de la structure de celui-ci. La microdureté a permis de vérifier cette hypothèse

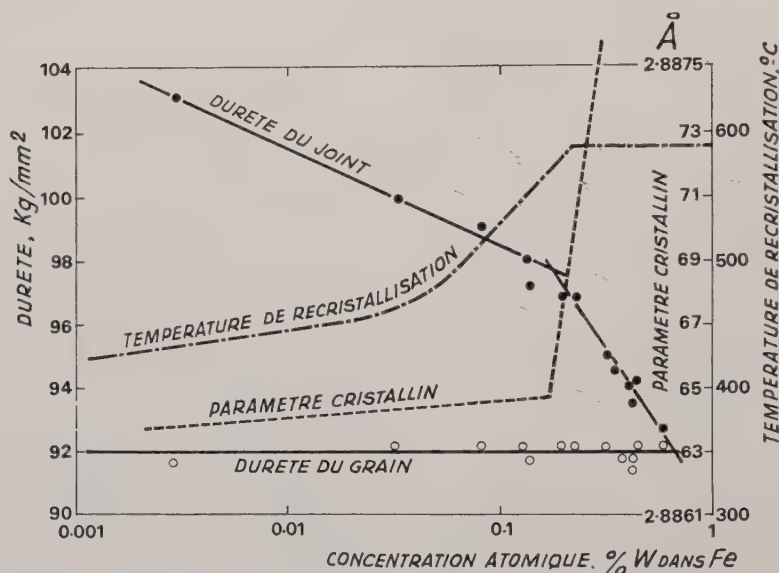


FIG. 18

Alliages fer-tungstène dilués. Variations de la dureté des joints de grains, de la température de recristallisation et du paramètre cristallin en fonction de la composition, d'après WESTBROOK⁶⁹.

2) Traitement thermique.

Dans ce domaine encore, les expériences les plus précises sont dues à Aust, Westbrook et leurs collaborateurs⁶⁸. Ces auteurs ont étudié en particulier, dans des solutions diluées d'étain dans le plomb, l'excès de dureté des joints de grains et sa variation avec la température.

La figure 19 montre que cet excès de dureté est important à la température ambiante, mais décroît rapidement avec la température.

dans le cas de l'antimoine en solution dans le cuivre (Arkharov et Pentina⁷¹) et surtout de l'or en solution dans le plomb de zone fondue. Westbrook et Aust⁶⁸ ont ainsi montré que si l'on prend comme référence les joints ordinaires à grande désorientation :

— la ségrégation sur les joints de macles cohérents est insignifiante;

— elle est modérée sur les joints de macles incohérents et sur les joints de faible désorientation;

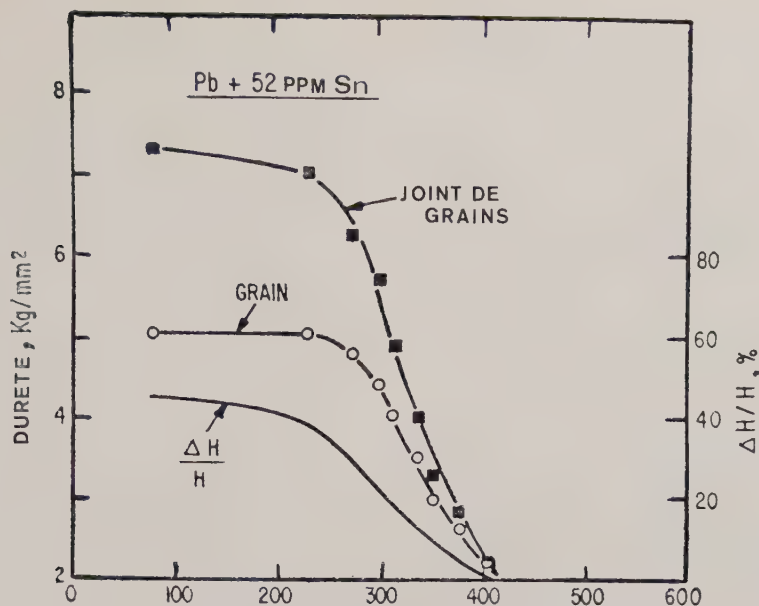


FIG. 19

Variation de la dureté des grains et des joints de grains en fonction de la température; plomb de zone fondue additionné de 52 ppm d'étain, d'après WESTBROOK et AUST⁶⁸.

— elle est également faible pour certains joints correspondant à des orientations de coïncidence.

C. - Problèmes métallurgiques liés aux ségrégations intergranulaires

Les ségrégations aux joints des grains intéressent le métallurgiste au moins pour deux raisons :

— elles ont une influence néfaste sur les propriétés mécaniques : elles sont en général liées à une fragilité intergranulaire;

— elles ont une influence sur la mobilité des joints de grains et gouvernent dans certains cas les phénomènes de recristallisation.

Nous nous intéresserons uniquement au premier de ces deux aspects. Colombier⁷² est sans doute l'un des premiers à émettre l'idée que les joints de grains constituent une hétérogénéité chimique; il emploie le mot « déshomogénéisation » pour justifier certains phénomènes qui ne sont concevables que dans cette optique.

De nombreux alliages présentent à basse température ou à température ambiante une

fragilité intergranulaire que l'on ne peut guère expliquer que par une ségrégation thermique qui n'entraîne pas l'apparition d'une seconde phase. Hopkins et Tipler⁷³, dans un alliage fer-azote à 0,01 % d'azote, ont montré que la

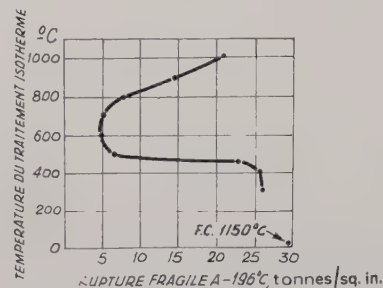


FIG. 20

Rupture fragile d'un alliage fer-azote; influence du traitement thermique, d'après HOPKINS et TIPLER⁷³.

charge de rupture est d'autant plus faible que les échantillons ont été maintenus plus longtemps à 600 °C. La figure 20 montre le résultat de leurs essais. Les valeurs obtenues ont été mesurées à partir d'éprouvettes maintenues à chaque température pendant des temps calculés de telle sorte qu'ils puissent être considérés comme équivalents du point de vue de la diffusion de l'azote.

La fragilité est maximale à 600 °C, dès les premières minutes de maintien : à cette température l'azote a fortement tendance à ségréger vers les joints de grains. Au-dessus de cette température, l'agitation thermique devient prépondérante et une homogénéisation se produit. Au contraire, au-dessous de 600 °C la ségrégation est diminuée du fait que l'azote est fixé sous forme de nitrures.

Les alliages fer-oxygène présentent également cette fragilité qui a fait l'objet de nombreuses études. Low et Feustel⁷⁴ ont montré qu'une très faible addition de carbone suffit à faire disparaître la fragilité intergranulaire dans un acier doux préalablement décarburé. En fait, on observe assez fréquemment sur les surfaces de rupture d'aciers doux rompus à — 196 °C une proportion importante de zones de décohésion intergranulaire; ceci indique que la résistance au clivage et la résistance à la décohésion intergranulaire sont assez voisines. On peut modifier le rapport de ces résistances en faisant varier la teneur en carbone par décarburation. Il semble qu'il y ait un rapport critique teneur en oxygène-teneur en carbone. Si la quantité d'oxygène est trop importante, cet élément n'est pas entièrement neutralisé par le carbone et il peut ségréger aux joints des grains, provoquant une fragilité intergranulaire marquée.

Rees, Hopkins et Tipler⁷⁵ ont examiné les conditions de traitement thermique pour lesquelles apparaît la fragilité; elle est, comme dans le cas des alliages fer-azote, maximale pour un maintien à une température comprise entre 600 et 700 °C.

On peut se demander comment le carbone et l'oxygène interagissent. McMahon⁷⁶ a effectué des essais de traction à — 196 °C sur du fer contenant des petites quantités de carbone et d'oxygène. Il a constaté que lorsque les échantillons sont trempés à partir d'une température élevée la rupture est fragile, de nature intergranulaire. Lorsque la température de trempe est abaissée, la rupture devient intracristalline et la ductilité est considérablement augmentée. McMahon suppose qu'à haute température la région du joint est pauvre en carbone, tandis qu'à basse température le carbone est ségrégé aux joints de grains; il attribue le comportement de son métal aux interactions entre le carbone et l'oxygène dans le joint, d'une part, et entre le fer et l'oxygène, d'autre part, ou à un effet de liaison provoqué par le carbone.

Ces hypothèses ne peuvent être vérifiées; il est cependant bien évident que le carbone est

nécessaire soit pour renforcer des joints mécaniquement faibles, soit pour neutraliser des éléments ségrévés comme l'oxygène.

Son mode d'action est évidemment difficile à préciser.

Enfin, un exemple particulièrement important en métallurgie que l'on peut rapprocher de ces phénomènes est celui de la fragilité de revenu des aciers; de nombreuses hypothèses ont été faites pour l'expliquer et nous n'entrerons pas dans le détail car les mécanismes susceptibles d'intervenir sont encore très mal connus. Nous renvoyons pour ces problèmes aux articles de Capus⁷⁷ et de McMahon⁷⁸.

Le mécanisme par lequel toutes ces ségrégations entraînent une fragilité intergranulaire n'est pas claire; seul McLean⁵⁴ a montré qu'une diminution de l'énergie de joints induite par des ségrégations pouvait faciliter à la fois la nucléation et la propagation des fissures.

Quoi qu'il en soit, dans la pratique, ces phénomènes sont extrêmement fréquents.

IV. — RÉSULTATS ANTÉRIEURS RELATIFS AU NICKEL

Ces résultats ont été obtenus à l'IRSID par Crussard⁷⁹ et ses collaborateurs sur du nickel technique qui présentait les caractéristiques suivantes.

Après homogénéisation à 900 °C, suivie d'un refroidissement rapide, le métal possède des caractéristiques mécaniques normales pour du nickel, et en particulier son allongement à la rupture lors d'un essai de traction à la température ambiante ou à la température de l'azote liquide est voisine de 60 %; il est parfaitement ductile et se lamine bien.

Au contraire, si le traitement à haute température est suivi d'un refroidissement lent, le métal perd sa ductilité et l'allongement à la rupture, dans les mêmes conditions que précédemment, tombe à des valeurs très basses.

Une série de traitements thermiques isothermes à des températures comprises entre 450 °C et 850 °C a permis de situer la zone de plus grande fragilisation au voisinage de 625 °C. La figure 21 montre les variations de l'allongement à la rupture, lors d'un essai à — 196 °C, en fonction du temps de maintien à

différentes températures de traitement. Ces essais étaient effectués sur des fils de 0,7 mm de diamètre.

Parallèlement à cette détérioration des propriétés mécaniques, Crussard et ses collaborateurs avaient fait les observations suivantes :

1) En microscopie optique, les joints de grains ont souvent, à l'état fragile, un aspect strié; ils n'ont pas cet aspect à l'état non fragile.

2) La microfractographie montre qu'à l'état fragile la rupture est intergranulaire et on retrouve sur les joints des facettes correspondant aux striations observées en microscopie optique. On ne décèle pas par ailleurs de précipitation intergranulaire, ni d'autre phénomène susceptible d'expliquer la fragilité.

Les stries sont d'autant plus nombreuses que le temps de maintien à la température de fragilisation a été plus long; on observe pour

les temps courts une seule direction de stries, tandis qu'on en observe deux ou trois pour les temps longs. Il faut encore préciser que les phénomènes décrits sont réversibles, aussi bien l'évolution des propriétés mécaniques que l'existence des stries intergranulaires.

L'analogie entre ces observations et celles qu'a rapportées Bénard pour les surfaces libres est frappante et laisse supposer que là aussi les facettes sont liées à la présence d'impuretés adsorbées aux joints des grains et susceptibles d'avoir une influence sur leur énergie.

La nature des impuretés responsables reste imprécise; toutefois :

— un traitement dans l'hydrogène purifié permet de les éliminer, ou au moins de faire disparaître leurs effets nocifs;

— après un tel traitement, l'oxygène introduit dans le métal par diffusion à 650 °C provoque le retour de la fragilité.

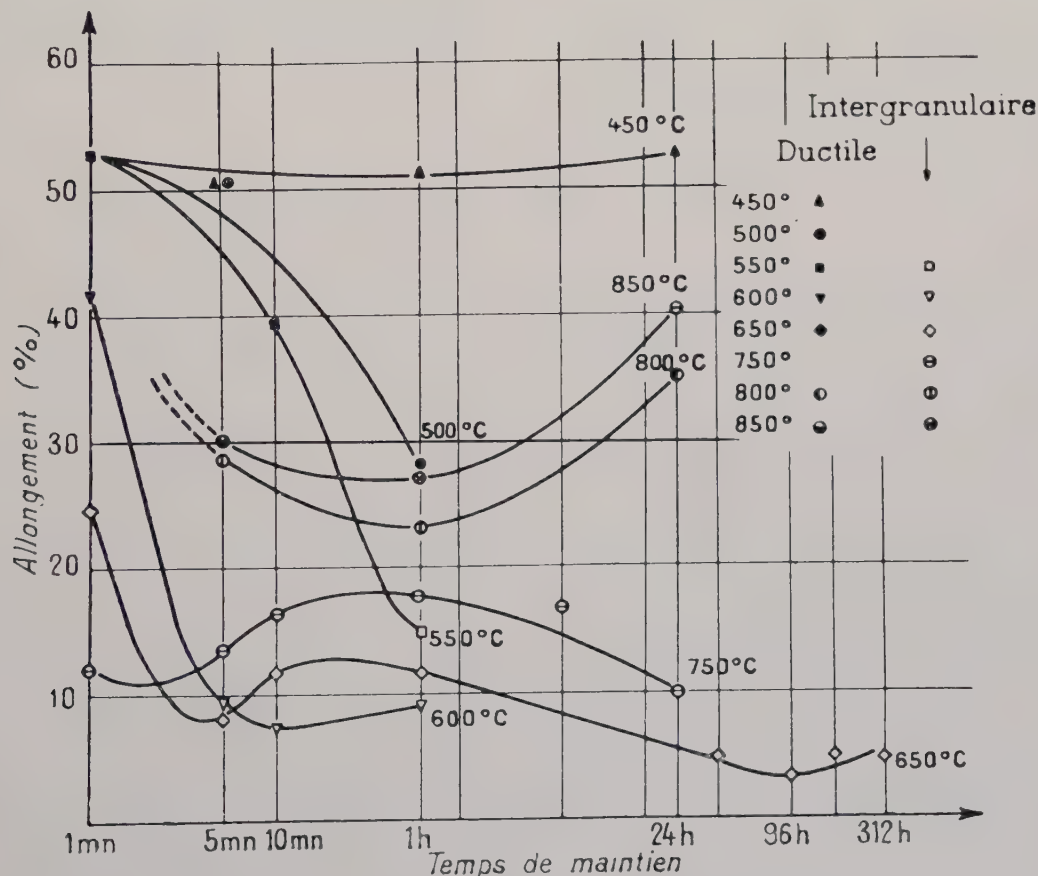


FIG. 21

Nickel technique : évolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de maintien à différentes températures, d'après CRUSSARD ⁷⁹.

Ces résultats sont à rapprocher des observations faites par Olsen⁸⁰ et par Dubois⁸¹.

Par ailleurs, nous avons déjà signalé la fragilité intergranulaire des alliages fer-oxygène, fer-azote, fer-soufre, et aussi des aciers sensibles à la fragilité de revenu; dans chacun de ces cas on retrouve des phénomènes de striation plus ou moins marqués.

V. — CONSIDÉRATIONS THERMODYNAMIQUES

Rappelons tout d'abord quelques considérations sur la thermodynamique des interfaces liquide-vapeur empruntées à Guggenheim⁸². Soit σ une surface de séparation entre une phase liquide et une phase gazeuse; nous supposons que cette surface constitue une troisième phase séparée de la phase liquide par un plan L et de la phase gazeuse par un plan G; L et G sont parallèles à l'interface et distants de t . Leur position exacte est sans importance mais ils doivent être suffisamment éloignés l'un de l'autre pour que, là où ils sont situés, les phases liquides et gazeuses puissent respectivement être considérées comme rigoureusement homogènes. Le travail nécessaire pour déformer la phase σ est :

$$d w = - p d V_{\sigma} + \gamma d A \quad (4)$$

où γ est la tension superficielle et A l'aire de l'interface. C'est donc cette expression qui doit remplacer le terme $- p d V$ dans la formule classique indiquant la variation d'énergie libre; celle-ci devient :

$$d F_{\sigma} = - S_{\sigma} d T - p d V_{\sigma} + \gamma d A + \sum_i \mu_i d n_{i\sigma} \quad (5)$$

Par ailleurs, la fonction F doit être une fonction homogène et du premier degré des variables extensives V_{σ} , A et $n_{i\sigma}$:

$$\begin{aligned} F_{\sigma} &= V_{\sigma} \frac{\partial F_{\sigma}}{\partial V_{\sigma}} + A \frac{\partial F_{\sigma}}{\partial A} + \sum_i n_{i\sigma} \frac{\partial F_{\sigma}}{\partial n_{i\sigma}} \\ &= - p V_{\sigma} + \gamma A + \sum_i n_{i\sigma} \mu_i \end{aligned} \quad (6)$$

On définit de même, pour la phase σ , une fonction enthalpie libre :

$$G_{\sigma} = F_{\sigma} + p V_{\sigma} - \gamma A$$

$$d G_{\sigma} = - S_{\sigma} d T + V_{\sigma} d p - A d \gamma + \sum_i \mu_i d n_{i\sigma}$$

$$\text{Or : } G_{\sigma} = \sum_i \mu_i n_{i\sigma}$$

On obtient une équation analogue à la relation de Gibbs-Duheim :

$$S_{\sigma} d T - V_{\sigma} d p + A d \gamma + \sum_i n_{i\sigma} d \mu_i = 0$$

Divisons par A :

$$- d \gamma = s_{\sigma} d T - \tau d p + \sum_i \bar{\Gamma}_i d \mu_i$$

s_{σ} est l'entropie par unité de surface de la phase σ et $\bar{\Gamma}_i$ le nombre de moles du constituant i par unité de surface de cette même phase. Le terme en $\tau d p$ peut être négligé, τ pouvant être choisi très petit :

$$- d \gamma = s_{\sigma} d T + \sum_i \bar{\Gamma}_i d \mu_i \quad (7)$$

Cette formule est connue sous le nom de formule d'adsorption de Gibbs. Elle s'applique à d'autres interfaces que l'interface liquide-vapeur, nous considérerons qu'elle est valable pour un joint de grains.

Dans une solution solide (1) contenant une soluté (2), les variations des potentiels chimiques en fonction de la température et de la concentration (on néglige les termes en $d p$) sont reliées par les expressions :

$$d \mu_1 = - S_1 d T + \frac{\partial \mu_1}{\partial c} d c$$

$$d \mu_2 = - S_2 d T + \frac{\partial \mu_2}{\partial c} d c$$

S_1 et S_2 étant les entropies molaires partielles.

La relation (7) peut s'écrire :

$$\begin{aligned} - d \gamma &= (s_{\sigma} - \bar{\Gamma}_1 S_1 - \bar{\Gamma}_2 S_2) d T \\ &+ \left(\bar{\Gamma}_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial c} + \bar{\Gamma}_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial c} \right) d c \end{aligned}$$

Soit, à température constante, en tenant compte du fait que :

$$(1 - c) \frac{\partial \mu_1}{\partial c} + c \frac{\partial \mu_2}{\partial c} = 0$$

$$- d \gamma = \left(\bar{\Gamma}_2 - \frac{c \bar{\Gamma}_1}{1 - c} \right) d c$$

On peut montrer que la quantité

$$I = \bar{\Gamma}_2 - \frac{c \bar{\Gamma}_1}{1 - c}$$

est indépendante de la position des plans L et S définis précédemment. Dans ces conditions on obtient une relation qui permet d'évaluer, à

partir de mesures d'énergies de joints de grains, la quantité de soluté qui a ségrégué aux joints des grains. Un soluté ségrège d'autant plus qu'il diminue l'énergie du joint.

REMARQUE. — Nous avons dans ce paragraphe assimilé la tension de joint et l'énergie de joint.

CONCLUSION

Nous pensons avoir montré l'importance des phénomènes de ségrégation intergranulaire. Suivant le cas, il semble qu'on soit en présence :

— soit d'une ségrégation d'équilibre, au sens de Gibbs, qui ne s'accompagne pas de l'apparition d'une seconde phase;

— soit du résultat d'une interaction entre lacunes et impuretés au voisinage des joints de grains : dans le cas où l'énergie d'interaction est suffisante, les lacunes entraînent les impuretés dans la zone du joint avant

d'être absorbées par lui. Les impuretés résiduelles peuvent alors former, dans la zone voisine un complexe qui serait responsable des effets observés.

Dans la première hypothèse la couche d'impuretés adsorbée aux joints devrait être très fine et c'est la raison pour laquelle la seconde paraît plus intéressante. Elle est due à Aust et ses collaborateurs ⁸³.

Nous avons vu que les ségrégations s'accompagnent parfois d'une modification de l'aspect des joints et nous avons passé en revue les principaux moyens d'étude de ces phénomènes.

Nous nous proposons, dans le cas du nickel déjà étudié par Crussard :

1) d'essayer d'apporter de nouveaux indices d'une ségrégation des impuretés aux joints des grains;

2) d'apporter quelques précisions sur la nature de ces impuretés;

3) enfin, et surtout, d'étudier la cristallographie des facettes intergranulaires.

DEUXIEME PARTIE

Matériaux utilisés et méthodes d'essais

I. — MATÉRIAUX UTILISÉS

Nos essais ont été effectués sur du nickel et du fer de différentes provenances.

En ce qui concerne le nickel, ils ont porté sur :

— le nickel déjà étudié par Crussard et ses collaborateurs (coulée A). Son analyse chimique, effectuée par le Centre de Recherches de la Société Métallurgique d'Imphy est la suivante :

C	Mn	Cr	S	P	Fe	O
0,06	0,01	0,002	0,005	0,002	0,08	0,003

Des dosages complémentaires par spectrographie, effectués à l'Irsid ont confirmé ces valeurs et montré en plus la présence de 0,02 à 0,03 % d'aluminium;

— des coulées de à 3 kg élaborées à l'Irsid (coulées B à I) à partir de nickel Mond fondu sous vide auquel ont été ajoutées de

petites quantités de carbone et d'aluminium. Parmi ces coulées, les coulées H et J sont les premières que nous ayons élaborées : le but visé était d'avoir du nickel contenant un peu de carbone et d'aluminium. Les coulées B, C et D ont été obtenues ensuite, à partir d'un même bain initial à 0,06 % d'aluminium auquel on a fait des additions de carbone croissantes; de même pour les coulées E, F et G, qui sont à carbone fixe et aluminium variable. Le but de ces coulées était de chercher à reproduire les phénomènes observés par Crussard. Les teneurs en carbone et en aluminium des différentes coulées sont portées dans le tableau III.

Le métal coulé était forgé en carré de 15 mm, puis transformé dans un laminier à cannelures en rond de 8 mm dans lequel étaient prélevées les éprouvettes.

L'idée de faire varier les teneurs en carbone et en aluminium a son origine, d'une part, dans le fait que la concentration de ces deux éléments dans le nickel A est importante;

TABLEAU III

Coulée	A	B	C	D	E	F	G	H	I
C	0,06	0,0038	0,0097	0,058	0,106	0,094	0,095	0,046	0,073
Al	0,03	0,058	0,054	0,064	0,058	0,210	0,260	0,08	0,110
O ₂	0,003	0,009	0,004	0,002	0,002	0,002	0,002	0,006	

d'autre part, dans le fait que dans ce même nickel on a observé, localement, après des maintiens très longs à 650 °C, une précipitation fine d'un composé qui pourrait être Al_2O_3 ; ce résultat avait été obtenu par diffraction électronique.

Nous n'avons pas dosé systématiquement tous les éléments dans chacune de ces coulées; à titre d'exemple, pour la coulée H nous avons trouvé :

$$\begin{array}{lll} \text{Fe} \approx 0,030 & \text{Co} \approx 0,02 & \text{S} \approx 0,01 \\ \text{Si} \approx 0,007 & \text{N} \approx 0,001 & \end{array}$$

En ce qui concerne le fer, nous avons fait quelques essais sur une coulée de 10 kg réalisée au Centre de Recherches de la Société Métallurgique d'Imphy dans un four Balzers à induction sous vide à partir de fer industriel refondu. Son analyse est la suivante :

C	Si	S	P
0,001	traces	0,015	0,012
Mn	O	N	
traces	860 ppm	36 ppm	

II. — MÉTHODES D'ESSAIS

A. — Méthodes classiques

Parmi les techniques que nous avons utilisées, certaines sont très classiques et nous ne les décrirons pas en détail. Ce sont :

1) Microscopie optique.

Mentionnons ici que nous avons éprouvé quelques difficultés à polir électrolytiquement les échantillons de nickel à l'état fragile : les joints de grains, dans cet état, sont en effet extrêmement sensibles. La meilleure façon de procéder consiste à faire un polissage mécanique au diamant (grains de 0,1 μ), suivi d'un

polissage électrolytique aussi court que possible. Nous utilisons comme électrolyte une solution à 10 % en volume d'acide perchlorique dans le butoxyéthanol, à une température voisine de 0 °C et sous une tension de 15 volts fournie par une alimentation potentiostatique.

L'échantillon est ensuite attaqué dans une solution de chlorure ferrique (5 g de chlorure ferrique dans 99 ml d'alcool éthylique et 2 ml d'acide chlorhydrique).

Le polissage électrolytique est souvent nécessaire, en particulier si l'on veut, comme nous le verrons par la suite, provoquer des lignes de glissement au moyen d'empreintes de microdureté.

Les lignes de glissement, dans ce cas, sont observées au moyen d'un dispositif à contraste interférentiel de Nomarski.

2) Microscopie électronique.

a) *Techniques de répliques et microfractographie* : nous avons employé les méthodes classiques de réplique de carbone avec décollement dans une solution de brome dans l'alcool.

b) *Lames minces* : nous sommes partis suivant le cas :

— soit d'échantillons laminés à une épaisseur de 5/100 de mm traités ensuite thermiquement sous tubes de silice scellés;

— soit d'échantillons tronçonnés en lames de 15/100 de mm et traités comme précédemment;

— soit d'échantillons massifs préamincis par usinage par étincelage.

L'amincissement final se fait ensuite, dans tous les cas, par polissage électrolytique dans les conditions décrites au paragraphe précédent.

3) Essais de traction.

Ils ont été effectués au moyen d'une machine de traction de fabrication Irsid qui nous a permis de travailler à différentes températures comprises entre -196°C et 300°C , sur des éprouvettes cylindriques de 2,5 mm de diamètre et de 20 mm de longueur utile.

Quelques essais ont également été effectués sur une machine Chevenard avec des fils de 1/10 de mm.

4) Rayons X.

Abstraction faite de la technique des lignes de Kossel que nous décrirons séparément, nous avons fait appel à trois techniques de diffraction des rayons X.

a) Diagrammes de Laue en retour, ou plutôt microdiagrammes de Laue pour déterminer l'orientation de cristallites dont la dimension était en général de l'ordre de 100 à 200 μ . Nous avons employé, en rayonnement du molybdène, un microfoyer et une chambre SECASI munie d'un collimateur de 100 μ ; les temps de pose étaient de 13 heures environ. Dans certains cas le collimateur était de 50 μ avec des temps de pose de 48 heures.

L'étude cristallographique des facettes intergranulaires observées sur les sections polies nous a amené à rechercher l'orientation relative de deux cristaux adjacents: dans ce cas on cherche à obtenir séparément le diagramme relatif à chaque cristal, puis en visant le joint de grains un cliché où les deux diagrammes soient superposés.

Après dépouillement des diagrammes, les principales directions cristallographiques de chacun des deux cristaux sont reportées sur une même projection stéréographique dont le pôle est la normale à l'échantillon.

b) Diagrammes en retour, pour comparer les paramètres de différents échantillons de nickel. Nous avons utilisé le rayonnement $K\alpha$ du fer et la réflexion 222 du nickel. Les mesures ont été faites grâce à une chambre de diffraction de fabrication Irsid et contrôlées dans certains cas avec un goniomètre Siemens (en rayonnement $K\alpha$ du cobalt).

c) Diagrammes de Lambot-Vassamillet, pour évaluer le degré de perfection des cristaux. Cette méthode consiste à focaliser sur l'échantillon un faisceau monochromatique; si l'incidence moyenne correspond à une incidence de Bragg le faisceau diffracté est d'autant plus ouvert que le cristal est moins parfait.

B. — Détermination des orientations cristallines au moyen des lignes de glissement

Dans le système cubique à faces centrées où les plans de glissement sont les quatre plans (111), il est possible de connaître l'orientation d'un cristal à partir des traces de trois de ces plans sur le plan (P) qui constitue la surface du cristal. Cette méthode, préconisée par Barrett⁸⁴ et par Cullity⁸⁵ a été utilisée en particulier par Mykura⁸⁶ et étudiée en détail par Drazin et Otte⁸⁷ et par Bevis, Heckscher et Crocker⁸⁸. Son emploi est limité car le problème comporte plusieurs solutions entre lesquelles il n'est pas toujours possible de choisir. Nous avons cependant fait appel à elle, conjointement aux diagrammes de Laue, pour résoudre notre problème d'orientation relative de deux cristaux adjacents, en particulier si l'un des cristaux est très petit.

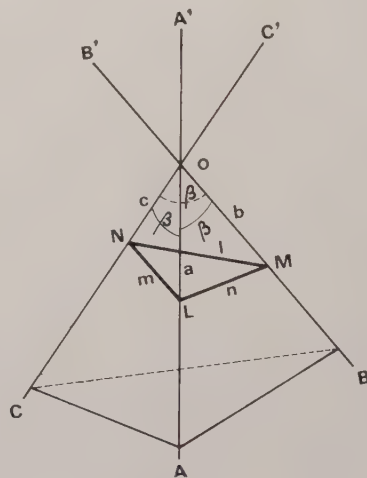


FIG. 22

Détermination de l'orientation d'un cristal à partir des traces sur sa surface de trois plans cristallographiquement équivalents (d'après BEVIS et al.).

On a représenté sur la figure 22, extraite du travail de Bevis, le trièdre O, ABC formé par trois plans (111). L'angle β est de 60° . Considérons le triangle LMN dont les angles sont ceux que forment entre elles les trois familles de lignes de glissement observées sur la surface du cristal. Le problème est de placer le triangle LMN (ou un triangle semblable) sur le trièdre O, ABC comme l'indique la figure. Deux méthodes peuvent être utilisées, celle de Drazin et Otte et celle de Bevis; nous les décrirons en annexes. La première est complexe et nécessite de nombreuses constructions gra-

phiques; la seconde est très simple à condition de disposer d'un ordinateur. Le problème a quatre ou huit solutions, aussi n'avons-nous utilisé cette technique que pour faire des vérifications dans le cas où les diagrammes de Laue laissaient subsister une ambiguïté. Elle nous a également permis de mieux comprendre la validité et la portée de certains résultats obtenus à partir du simple examen de lignes de glissement.

C. — Diagrammes de Kossel *

La technique des lignes de Kossel nous a permis, comme les autres techniques de rayons X :

— d'étudier la cristallographie des facettes intergranulaires et plus précisément l'orientation relative de deux cristaux séparés par un joint à facettes;

— de rechercher si la différence de répartition des impuretés entre l'état fragile et l'état non fragile s'accompagne de différences observables du paramètre de la solution solide.

Ce paragraphe comprend cinq parties : généralités sur les lignes de Kossel, géométrie des diagrammes, indexation, détermination des orientations et mesure des paramètres. Nous nous sommes limité aux diagrammes par transmission (échantillons de 50 à 100 μ d'épaisseur).

1) Généralités sur les lignes de Kossel.

La figure 23 donne le principe de la méthode : on crée à la surface d'un échantillon une source ponctuelle de rayonnement X monochromatique. Considérons une famille de plans réticulaires (hkl) : un rayon SP rencontrant ces plans sous une incidence égale à l'angle de Bragg θ pour la longueur d'onde et la distance interréticulaire considérées subit une réflexion suivant la direction PR, tandis qu'un rayon quelconque SQ est simplement absorbé. Si l'on place une plaque photographique sous l'échantillon, on obtient sur le négatif une ligne claire correspondant à la perte d'intensité des rayons tels que SP sur un fond continu correspondant aux rayons simplement absorbés.

Les rayons tels que SP sont situés sur un cône de révolution d'axe SH normal à la fa-

mille des plans réflecteurs et de demi-angle au sommet $\frac{\pi}{2} - \theta$. Les lignes claires, ou lignes d'absorption, sont les sections coniques, par le plan de la plaque photographique des cônes relatifs aux différentes familles de plans réticulaires. On prévoit aussi, sur les diagrammes par transmission, l'existence de lignes sombres ou de réflexion, dans les directions telles que H'P'.

La disposition des différentes coniques et de leurs intersections dépend de l'orientation de l'échantillon et de ses paramètres cristallins. Les diagrammes de Kossel sont donc un moyen de déterminer l'orientation d'un échantillon et de mesurer ses paramètres, quelquefois avec une grande précision.

Pratiquement, le microanalyseur à sonde électronique est particulièrement bien adapté à ce genre d'expériences :

— il permet d'obtenir une source de rayons X très fine et très brillante;

— il permet de choisir avec une grande précision la position de cette source, grâce à son microscope à miroir ou éventuellement à son dispositif de balayage.

Nous avons utilisé une microsonde CAMECA d'un modèle très voisin du prototype construit par Castaing, en modifiant légèrement un porte-objet de façon à fixer un film sous l'échantillon : les adaptations nécessaires sont très minimales mais la distance film-échantillon est faible : 1 cm, ou éventuellement 4 cm avec un champ très réduit.

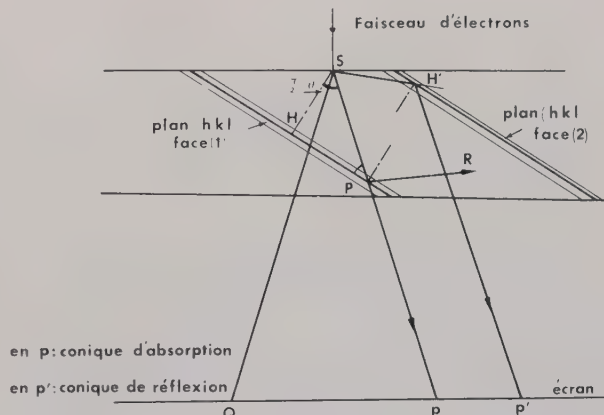


FIG. 23

Formation des lignes de Kossel; lignes d'absorption et lignes de réflexion.

* Nous avons fait avec R. Tixier une bibliographie sur ce sujet ⁸⁹.

Dans le cas de nos expériences sur le nickel, les temps de pose sont d'environ 15 minutes pour une débit de 60 n A, à 20 KV, en utilisant un film contact Kodak 7772.

En général, on obtient sur un même cliché les diagrammes relatifs aux rayonnement $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ et $K\beta$.

2) Géométrie des diagrammes de Kossel.

Considérons une sphère (S) de rayon $2/\lambda$, centrée en S. La figure 24 représente une coupe diamétrale de cette sphère, perpendiculaire aux plans (hkl). SH est l'axe du « cône

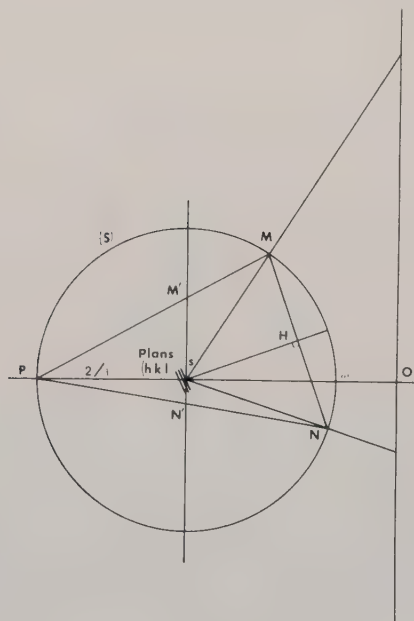


FIG. 24

Géométrie des diagrammes de Kossel

de Kossel » qui coupe la sphère suivant le cercle de diamètre MN, ou cercle de Kossel (le plan de ce cercle est appelé plan de Kossel). On peut faire les remarques suivantes qui seront utiles par la suite :

a) Les lignes de Kossel sont les projections gnomoniques (projections à partir du centre de la sphère) des cercles de Kossel sur la plaque photographique.

b) Le vecteur SH, normal aux plans (hkl) est le vecteur r_{hkl} du réseau réciproque du cristal étudié, construit avec S comme origine.

c) La projection stéréographique — à partir du point P sur un plan diamétral perpendi-

culaire à PS — du cercle de Kossel de diamètre MN est le cercle de diamètre M'N' (fig. 24).

d) Considérons maintenant trois familles de plans réticulaires $(h_i k_i l_i)$ ($i = 1, 2, 3$), telles que ces trois familles donnent lieu chacune à une ligne de Kossel. En général, le cercle de Kossel relatif à la troisième famille ne passe pas par les points d'intersection des deux premiers cercles; ceci arrivera quelle que soit la longueur d'onde si les trois plans de Kossel ont une droite commune, c'est-à-dire si la condition nécessaire suivante est remplie :

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0$$

Ceci revient à dire que dans l'espace réel les plans $(h_i k_i l_i)$ font partie d'une même zone; ou que dans l'espace réciproque les trois directions $\langle h_i k_i l_i \rangle$ sont coplanaires.

3) Indexation des diagrammes de Kossel.

Un diagramme ayant été obtenu, la première opération consiste à l'indexer, c'est-à-dire trouver à quelle famille de plans (hkl) correspond chacune des coniques.

On peut se baser tout d'abord sur des considérations de symétrie analogues à celles auxquelles on fait appel dans l'interprétation des diagrammes de Laue. Un diagramme de Kossel présente en général des caractères d'apparente symétrie, nous dirons de « pseudo-symétrie » *: les traces des plans de symétrie du cristal sur le plan du film sont pour le diagramme des axes de pseudo-symétrie, les axes de symétrie du cristal deviennent pour le diagramme des centres de pseudo-symétrie. Dans le système cubique, en particulier :

— un axe de symétrie d'ordre 4 est une direction $\langle 100 \rangle$;

— un axe de symétrie d'ordre 3 est une direction $\langle 111 \rangle$;

— un axe de symétrie d'ordre 2 est une direction $\langle 110 \rangle$.

Sur le diagramme de la figure 25 a obtenue sur du nickel, les poles A, B, C ont été déterminés grâce à ces considérations.

* Nous employons le terme « pseudo-symétrie, car du fait que l'élément de symétrie considéré n'est pas perpendiculaire au diagramme la symétrie n'est pas rigoureuse.

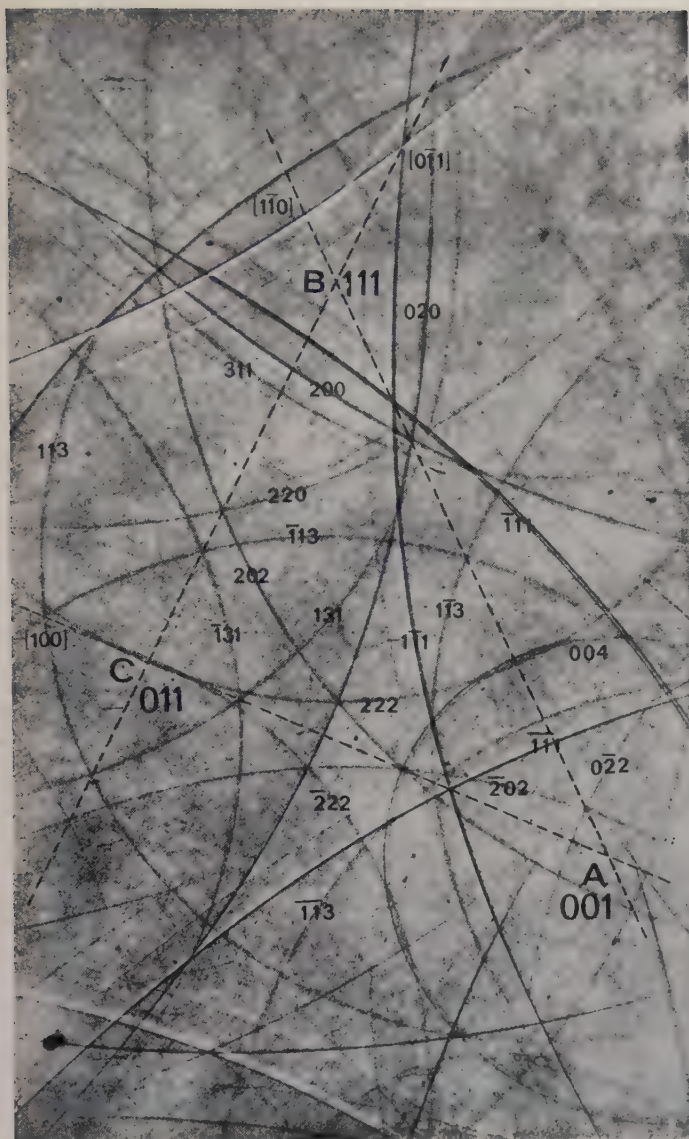


FIG. 25 a
Indexation d'un diagramme de nickel.

Pour faire l'indexation complète, nous avons utilisé la méthode de la projection stéréographique préconisée par Lonsdale⁹⁰ et par Ogilvie⁹¹. Cette méthode consiste :

— à calculer pour le corps étudié et la longueur d'onde utilisée les différents angles θ_{hkl} correspondant à tous les plans (hkl) susceptibles de donner lieu à une réflexion de Bragg ;

— à construire à partir de là les projections stéréographiques de tous les cercles de Kossel possibles, en supposant que le cristal étudié ait une orientation simple, (001) par exemple.

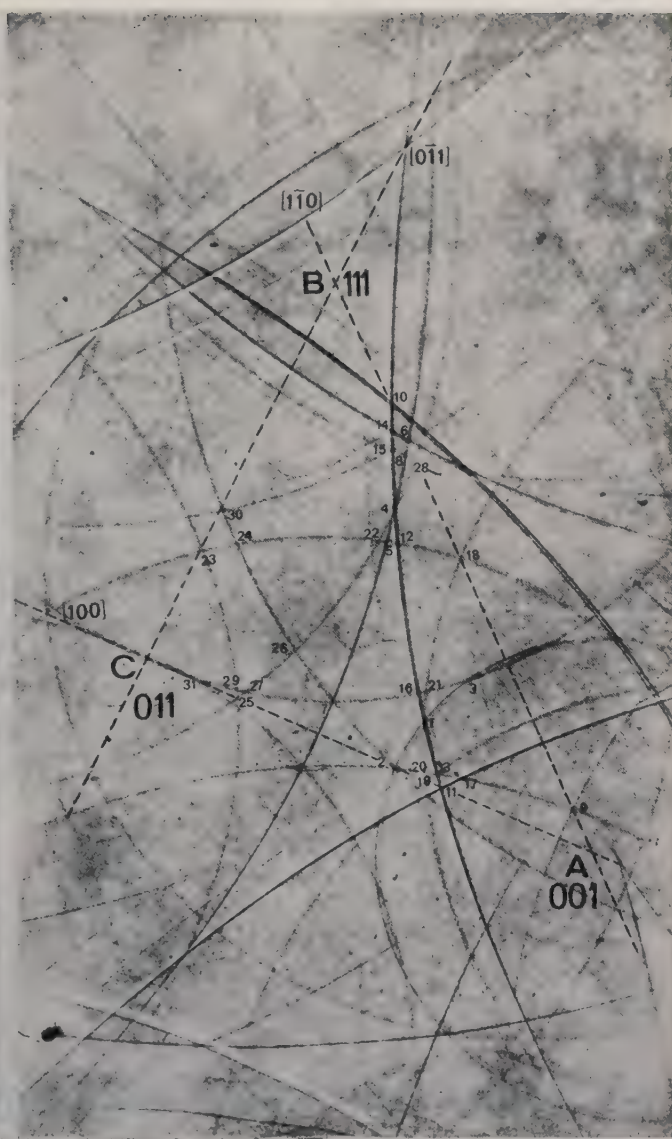


FIG. 25 b
Inventaire de toutes les intersections de coniques possibles dans le cas du nickel.

Frazer⁹² et Morris⁹³ ont utilisé des calculateurs électroniques pour obtenir aisément les dessins des projections stéréographiques. L'expérience montre que les caractéristiques essentielles de telles projections, en particulier les éléments de symétrie se retrouvent sans difficulté sur les diagrammes de Kossel. Les figures 26, 27 et 28 montrent des projections stéréographiques 100, 110 et 111 des cercles de Kossel du nickel étudié avec son rayonnement caractéristique $K\alpha_1$. On voit l'analogie entre la partie centrale de chacune de ces projections et les régions entourant les pôles qui figurent sur le diagramme 25 a. L'indexation est donc immédiate.

SYSTEME CUBIQUE FACE CENTREE

Projection stéréographique

Plan 100 - RX = 1 6578 A - D = 3 5290

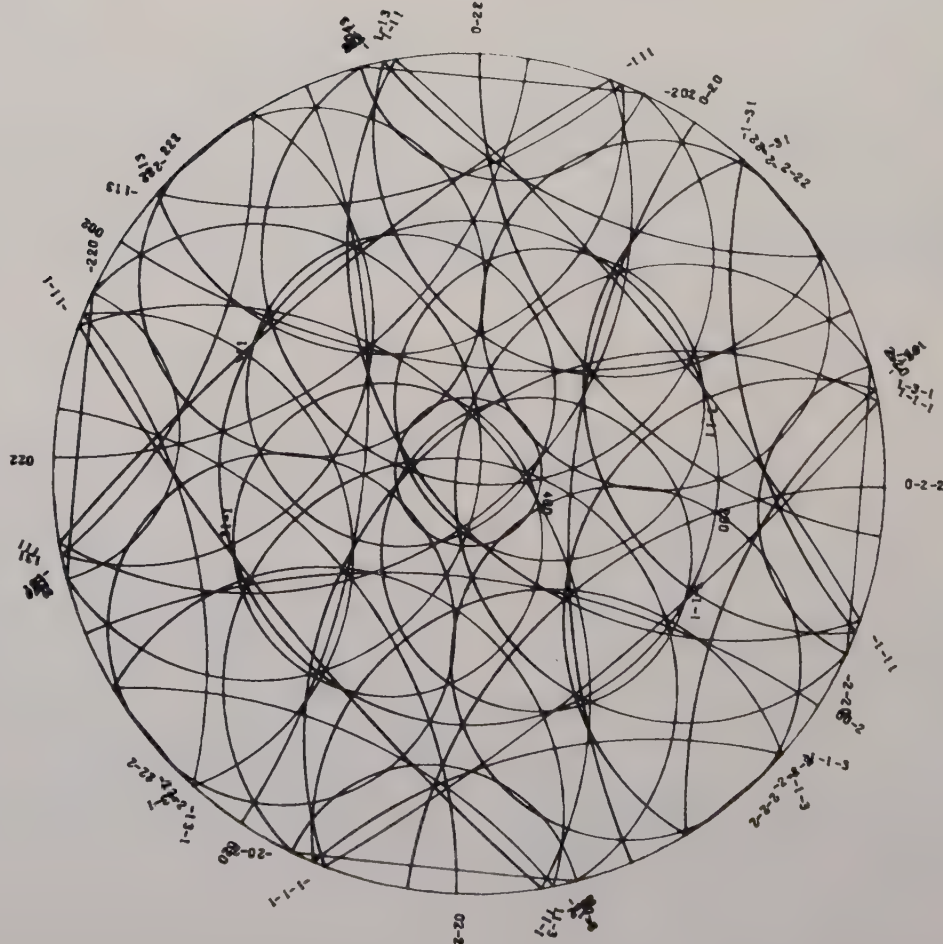


FIG. 26

Projection stéréographique (100) des cercles de Kossel du nickel. Rayonnement $K\alpha_1$.

SYSTEME CUBIQUE FACE CENTREE

Projection stéréographique

PLAN 110 - RX = 1 6578 A - D = 3 5290

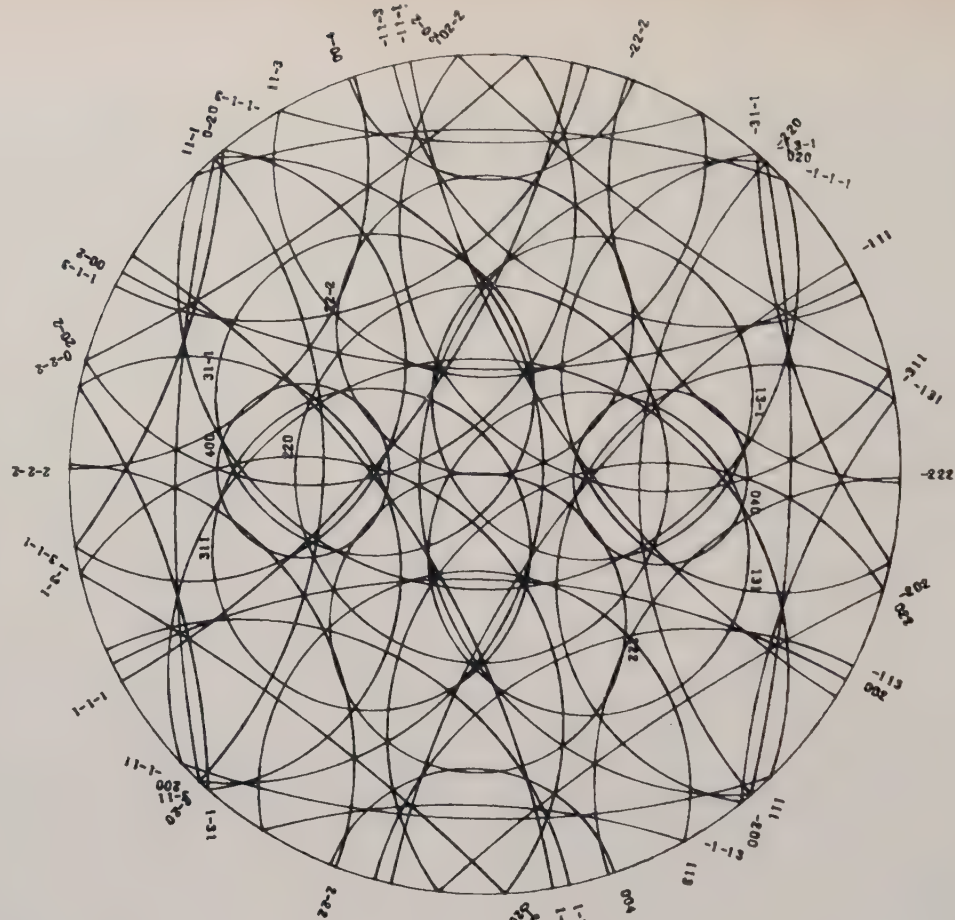


FIG. 27

Projection stéréographique (110) des cercles de Kossel du nickel. Rayonnement $K\alpha_1$.

SYSTEME CUBIQUE FACE CENTREE

Projection stéréographique

Plan 111 - RX = 1 6578 A - D = 3 5290

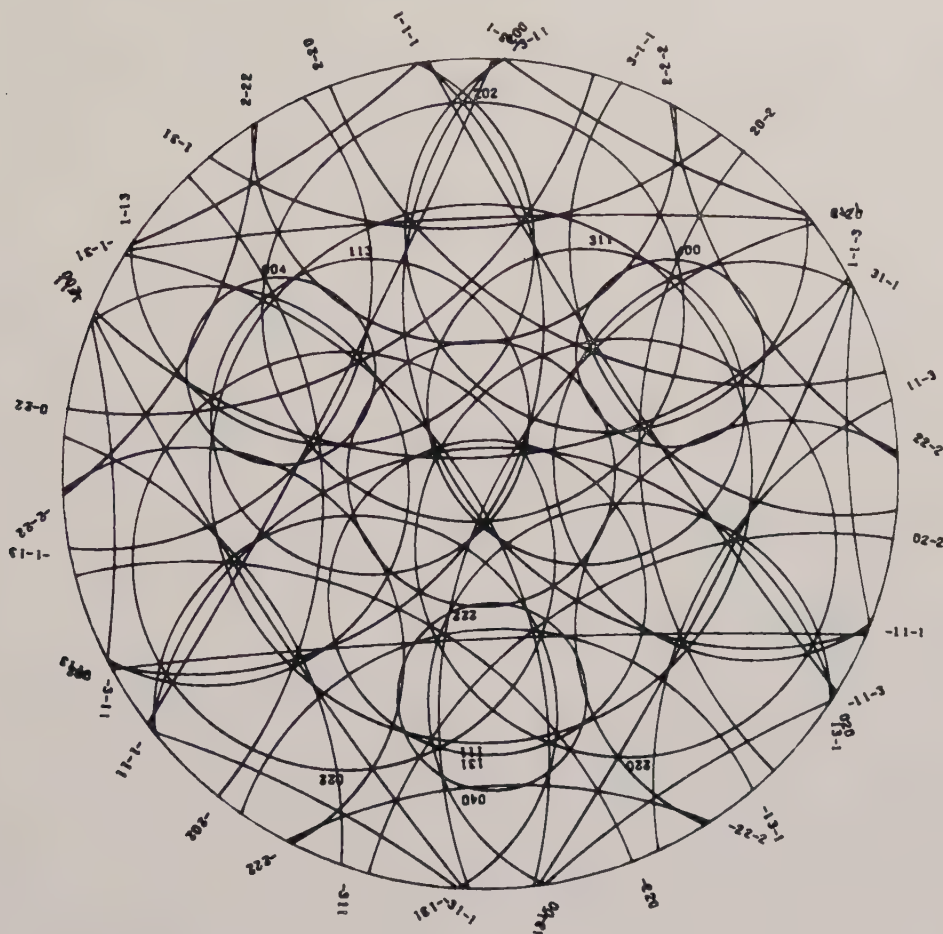


FIG. 28

Projection stéréographique (111) des cercles
du Kossel du nickel. Rayonnement $K\alpha_1$.

4) Détermination des orientations.

Pitsch⁹⁴ a développé une méthode qui permet de calculer l'orientation d'un cristal sans connaître la position exacte du centre du diagramme. Pour cela il faut (fig. 29) :

a) Déterminer sur le diagramme les traces de deux plans de symétrie du cristal et à leur intersection la trace T d'un axe de symétrie.

b) Choisir sur chacune de ces traces deux points d'intersection de lignes de Kossel situés de part et d'autre de T : P_1, P_2, P_3, P_4 .

c) Calculer les cosinus directeurs des directions SP_1, SP_2, SP_3, SP_4 rapportés aux axes de la maille élémentaire du cristal : ces di-

rections sont des génératrices communes à plusieurs cônes de Kossel. Soit : r_1, r_2, r_3, r_4 les vecteurs unitaires suivant ces directions et r_T le vecteur unitaire suivant ST.

Pour un cristal cubique, ces cosinus directeurs u, v, w , sont la solution du système d'équations :

$$\begin{cases} h_j u + k_j v + l_j w = (h_j^2 + k_j^2 + l_j^2) \frac{\lambda}{2a_0} \\ \text{avec } j = 1 \\ \quad \quad \quad j = 2 \\ u^2 + v^2 + w^2 = 1 \end{cases} \quad (8)$$

où les (h_j, k_j, l_j) sont les indices des lignes de Kossel se coupant au point considéré et a_0 est

le paramètre du cristal. Les deux équations linéaires en u, v, w expriment la loi de Bragg pour les deux familles de plans réflecteurs.

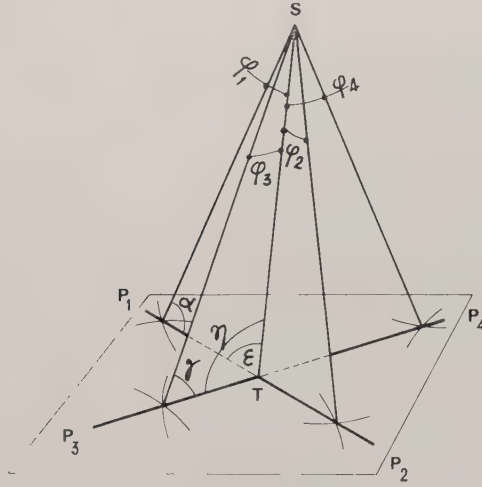


FIG. 29

Méthode de Pitsch :
définition des angles $\varphi, \varepsilon, \eta, \alpha$ et γ
(d'après PITSCH et al.).

Les cosinus trouvés doivent vérifier certaines relations, conséquences de la symétrie du cristal, par exemple :

$u_i - v_i = 0$ si P_i est sur la trace d'un plan $(1\bar{1}0)$;

$u_i = 0$ si P_i est sur la trace d'un plan (100) .

d) A partir des cosinus directeurs précédents, on calcule les angles φ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) des vecteurs r_i avec ST, puis ε et η de ST avec $P_1 P_2$ et $P_3 P_4$. On montre (voir annexe) que ε et η sont donnés par les formules :

$$\cotg \varepsilon = \frac{-d_1 \cotg \varphi_1 + d_2 \cotg \varphi_2}{d_1 + d_2} \quad (9)$$

$$\cotg \eta = \frac{-d_3 \cotg \varphi_3 + d_4 \cotg \varphi_4}{d_3 + d_4}$$

avec $d_i = P_i T$ ($i = 1, 2, 3, 4$).

On a de plus :

$$\begin{aligned} \alpha &= T P_1 S = \pi - \varphi_1 - \varepsilon \\ \gamma &= T P_3 S = \pi - \varphi_3 - \eta \end{aligned} \quad (10)$$

Les vecteurs :

$$\begin{aligned} r_{12} &= r_1 - \frac{\sin \alpha}{\sin \eta} \cdot r_T \\ r_{34} &= r_3 - \frac{\sin \gamma}{\sin \varepsilon} \cdot r_T \end{aligned} \quad (11)$$

sont portés respectivement par $P_1 P_2$ et $P_3 P_4$.

La direction de la normale au film est celle du vecteur :

$$N = r_{12} \wedge r_{34}$$

L'orientation de l'échantillon est définie sans ambiguïté par la connaissance des composantes des vecteurs N et par exemple r_{12} , par rapport à la maille élémentaire.

Les coordonnées du centre du diagramme sont données par (fig. 30) :

$$TH = s \cotg \varepsilon$$

$$HO = s \cos \psi$$

où H est la projection orthogonale de S sur $P_1 P_2$ et :

$$\cos \psi = \frac{N \cdot (r_2 \wedge r_1)}{|N| \cdot |r_2 \wedge r_1|}$$

$$s = d_1 \frac{\sin \varepsilon \sin \alpha}{\sin \varphi_1}$$

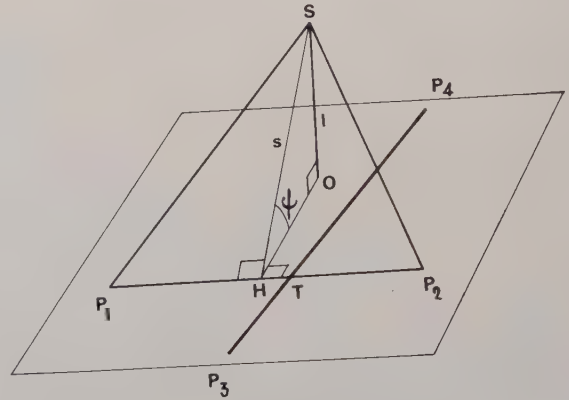


FIG. 30

Méthode de Pitsch :
détermination du centre du diagramme.

La distance entre l'échantillon et le film est :

$$l = s \sin \psi$$

Le centre étant ainsi déterminé, n'importe quel point du diagramme peut être repéré et

TABLEAU IV

Longueur d'onde : 1 6578 - Paramètre : 3 5238

Liste des intersections au diagramme de Kossel

	CONIQUES						COSINUS DIRECTEURS						
	H	K	L	HS	KS	LS	u_1	v_1	w_1	u_2	v_2	w_2	
Point numéro 1	0	0	4	2	2	2	.19044	.28002	.94092	.28002	.19044	.94092	
Point numéro 2	0	0	4	1	1	3	.09096	.32619	.94092	-.32619	-.09096	.94092	
Point numéro 3	0	0	4	2	0	2	0.00000	.33864	.96092	0.00000	-.33864	.94092	
Point numéro 4	2	2	2	2	2	2	0.00000	.66090	.75047	0.00000	.75047	.66090	
Point numéro 5	2	2	2	1	1	3	.14072	.34129	.92936	.80020	.01155	.59962	
Point numéro 6	2	2	2	1	3	1	.01463	.58807	.80868	.80868	.58807	.01463	
Point numéro 7	2	2	2	1	3	1	.01155	.59962	.80020	.34129	.92936	.14072	
Point numéro 8	2	2	2	2	0	2	.06058	.47046	.88034	.88034	.47046	.06058	
Point numéro 9	2	2	2	1	1	1	.13224	.35264	.92629	.92629	.35284	.13224	
Point numéro 10	1	1	3	1	1	3	.35783	.35783	.86251	-.35783	-.35783	.86251	
Point numéro 11	1	1	3	1	1	3	0.00000	.28662	.95805	0.00000	-.80412	.59447	
Point numéro 12	1	1	3	2	0	2	.01473	.29415	.95565	-.22382	-.66006	.71709	
Point numéro 13	1	1	3	1	3	1	.32974	.48201	.81175	-.32974	.81175	.48201	
Point numéro 14	1	1	3	1	3	1	.18960	.69428	.69428	-.76461	.45573	.45573	
Point numéro 15	1	1	3	2	0	2	.22382	.66006	.71709	-.01473	-.29415	.95565	
Point numéro 16	1	1	3	0	2	0	.33366	.47046	.81691	-.75707	.47046	.45333	
Point numéro 17	1	1	3	1	1	1	.33822	.45583	.82330	-.45583	-.33822	.82330	
Point numéro 18	1	1	3	2	0	2	.02016	.27555	.96108	-.49062	-.74601	.45030	
Point numéro 19	3	1	1	1	3	1	.45573	.45573	.76461	.69428	-.69428	-.18960	
Point numéro 20	3	1	1	2	2	0	.45030	.49062	.74601	.96108	-.02016	-.27555	
Point numéro 21	3	1	1	0	2	0	.45333	.47046	.75707	.81691	.47046	-.33366	
Point numéro 22	1	3	1	1	3	1	0.00000	.59447	.80412	0.00000	.95805	-.28662	
Point numéro 23	1	3	1	2	0	2	.11263	.54887	.82829	.82829	.54887	.11263	
Point numéro 24	1	3	1	0	2	0	.37949	.47046	.79665	.79665	.47046	.37949	
Point numéro 25	0	2	2	2	0	2	.05595	.05595	.99686	-.68323	-.68323	.25769	
Point numéro 26	2	0	2	2	2	0	.25769	.68323	.68323	.99686	-.05595	-.05595	
Point numéro 27	2	0	2	1	1	1	.03054	.23523	.97146	-.97146	.23523	-.03054	
Point numéro 28	2	2	0	2	0	0	.47046	.47046	.74655	.47046	.47046	-.74655	
Point numéro 29	2	0	0	1	1	1	.47046	.49517	.73040	.47046	-.73040	-.49517	
Point numéro 30	1	1	1	1	1	1	.50100	.50100	.70569	-.50100	-.50100	.70569	
Point numéro 31	1	1	1	1	1	1	0.00000	.25994	.96563	0.00000	-.96563	-.25994	

reporté sur une projection stéréographique dont le pôle est la normale au film.

Remarque. — Nous avons, pour la commodité de l'exposé, choisi les points P_i dans les plans de symétrie du cristal, la direction ST étant un axe de symétrie, ce qui détermine r_T . En réalité les figures 29 et 30 sont tout à fait générales, on peut choisir les points P_i de façon tout à fait arbitraire. Les formules (9) doivent néanmoins être modifiées suivant les cas de figure (voir annexe). Les cosinus directeurs du vecteur r_T peuvent toujours être obtenus à partir de la formule :

$$r_T = \frac{(r_1 \wedge r_2) \wedge (r_3 \wedge r_4)}{|(r_1 \wedge r_2)| \wedge |(r_3 \wedge r_4)|}$$

Nous avons écrit en langage FORTRAN les programmes permettant de faire effectuer les calculs nécessaires par un ordinateur. Dans le premier de ces programmes (COK 1), on résout le système d'équations (9) pour tous les indices hkl possibles, pour une longueur d'onde et un paramètre donné : on obtient ainsi les cosinus directeurs de toutes les génératrices communes à plusieurs cônes de Kossel dans un système de coordonnées lié au cristal (arêtes du cube). On se limite à celles de ces génératrices qui sont comprises à l'intérieur du triangle de base 001, 011, 111 : dans le cas du nickel étudié avec son rayonnement caractéristique, il y en a 31 répertoriées sur les diagrammes des figures 25a et b grâce aux points d'intersection auxquels elles donnent lieu. Les cosinus directeurs correspondant à chacune d'elles sont portés dans le tableau IV.

Dans un second programme (INKO), on effectue les calculs de la méthode de Pitsch. Les données fournies à l'ordinateur pour chaque diagramme sont :

— un indice K correspondant à chacun des quatre cas de la figure 31;

— les quatre distances d_1, d_2, d_3, d_4 ;

— pour chaque point P :

— un indice J définissant la nature du point (numéro de la génératrice commune) : 1 à 31 pour le nickel;

— un indice L définissant une symétrie éventuelle à effectuer sur ce point de façon à pouvoir couvrir l'ensemble de la projection stéréographique :

$L = 1$, sans changement;

$L = 2$, symétrie (100);

$L = 3$, symétrie (011);

$L = 4$, symétrie (111);

$L = 5$, rotation 120° autour de $\langle 111 \rangle$;

$L = 6$, rotation 240° autour de $\langle 111 \rangle$;

$L = 7$, symétrie (110)

$L = 8$, symétrie (010);

$L = 9$, équivalent à $L = 5$, suivi de $L = 2$;

$L = 10$, rotation 90° autour de $\langle 001 \rangle$;

$L = 11$, rotation 80° autour de $\langle 001 \rangle$;

$L = 12$, rotation 270° autour de $\langle 001 \rangle$;

$L = 13$, équivalent à $L = 2$, suivi de $L = 3$.

Les rotations sont dans le sens des aiguilles d'une montre. L'ordinateur calcule :

— les cosinus directeurs de la normale à l'échantillon;

— ceux des directions r_T, r_{12} et r_{34} ;

— l'angle entre les deux directions r_{12} et r_{34} : ceci constitue une vérification;

— la distance entre le film et l'échantillon : c'est une seconde vérification.

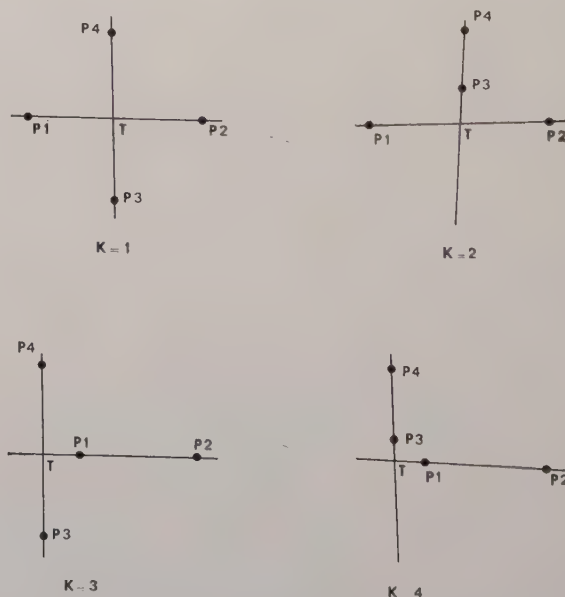


FIG. 31

Définition de l'indice K du programme INKO.

REMARQUE. — Une incertitude dans la détermination de l'orientation réside dans le fait que les cosinus directeurs des génératrices communes sont calculés pour une valeur du paramètre choisie arbitrairement, le paramètre exact de l'échantillon n'étant pas toujours connu. Or la position de ces génératrices communes varie avec le paramètre; on peut d'ailleurs prévoir que pour une même variation de paramètre certaines se déplacent peu, d'autres beaucoup plus. Il importe donc, dans la méthode précédente, de ne pas choisir au hasard les points P_1 .

Pour guider ce choix nous avons calculé les cosinus directeurs pour deux valeurs du paramètre différentes de 0,1 %, puis pour chaque génératrice l'angle entre les deux positions correspondantes. Elles ont ensuite été classées dans le tableau V par ordre de mobilité croissante vis-à-vis des variations de paramètre. Il convient donc d'utiliser les points correspondant aux premières lignes de ce tableau pour les déterminations d'orientation, les autres pouvant être exploités pour des mesures précises de paramètre.

TABLEAU V

Déplacement des génératrices communes en fonction du paramètre

Para 1 = 3.5238 - Para = 3.5273

	H	K	L	HP	KP	LP	ANGLE entre les deux positions (degrés)
Point numéro 31	1	$\overline{1}$	1	$\overline{1}$	$\overline{1}$	1	.03519
Point numéro 29	2	0	0	1	$\overline{1}$	1	.03519
Point numéro 28	2	2	0	2	0	0	.05120
Point numéro 27	$\overline{2}$	0	2	$\overline{1}$	$\overline{1}$	1	.05785
Point numéro 25	0	$\overline{2}$	2	$\overline{2}$	0	2	.06870
Point numéro 26	2	0	2	2	2	0	.06870
Point numéro 20	3	1	1	2	2	0	.07138
Point numéro 18	$\overline{1}$	$\overline{1}$	3	$\overline{2}$	0	2	.07162
Point numéro 30	1	$\overline{1}$	1	$\overline{1}$	1	1	.07206
Point numéro 8	2	2	2	2	0	2	.08042
Point numéro 21	3	1	1	0	2	0	.08140
Point numéro 22	1	3	1	$\overline{1}$	3	1	.08140
Point numéro 16	$\overline{1}$	1	3	0	2	0	0,8152
Point numéro 11	1	$\overline{1}$	3	1	$\overline{1}$	3	.08152
Point numéro 6	2	2	2	1	3	1	.08432
Point numéro 9	2	2	2	1	$\overline{1}$	1	.08432
Point numéro 19	3	1	1	1	3	$\overline{1}$	.09742
Point numéro 23	1	3	1	2	0	2	.09742
Point numéro 15	$\overline{1}$	1	3	2	0	2	.09748
Point numéro 12	1	$\overline{1}$	3	$\overline{2}$	0	2	.09748
Point numéro 14	$\overline{1}$	1	3	$\overline{1}$	3	1	.09748
Point numéro 17	$\overline{1}$	1	3	1	$\overline{1}$	1	.09991
Point numéro 10	1	$\overline{1}$	3	$\overline{1}$	$\overline{1}$	3	.10669
Point numéro 7	2	2	2	$\overline{1}$	3	1	.12933
Point numéro 13	$\overline{1}$	1	3	1	3	$\overline{1}$	.12934
Point numéro 5	2	2	2	1	$\overline{1}$	3	.12934
Point numéro 3	0	0	4	2	0	2	.15913
Point numéro 24	1	3	1	0	2	0	.18476
Point numéro 2	0	0	4	$\overline{1}$	$\overline{1}$	3	.18886
Point numéro 4	2	2	2	$\overline{2}$	2	2	.81140
Point numéro 1	0	0	4	2	2	2	.81145

5) Mesure des paramètres.

Nous avons effectué des mesures de paramètre sur du nickel en utilisant la méthode préconisée par McKay⁹⁵, qui dérive des « méthode de coïncidence » de Lonsdale⁹⁰.

Considérons les lignes de Kossel d'indices 222 et 400 du nickel correspondant aux deux radiations $\lambda K\alpha_1$ et $\lambda K\alpha_2$. Ces lignes se coupent suivant la configuration en forme de lentille de la figure 32. On peut par interpolation linéaire à partir de $\lambda K\alpha_1$ et $\lambda K\alpha_2$ trouver la longueur d'onde pour laquelle les deux coniques seraient exactement tangentes, soit λ_0 . On peut montrer (voir annexe) que la longueur d'onde et le paramètre sont liés par la relation :

$$a = \frac{3}{\sqrt{2}} \lambda_0 \quad (12)$$

La longueur d'onde étant connue avec une grande précision, la précision sur le paramètre peut aussi être grande.



FIG. 32

Méthode de McKay pour la mesure des paramètres.

Pratiquement on mesure sur les clichés avec une règle mobile munie d'un comparateur :

— l'épaisseur e_1 de la plus grande lentille;

— la largeur l du doublet $K\alpha_1 - K\alpha_2$ pour la réflexion 400. De l on peut déduire la largeur l' du même doublet pour la réflexion 222. On montre, en effet, en différenciant la loi de Bragg que :

$$\Delta \theta_{222} = 0,510 \Delta \theta_{400}$$

Donc : $l' \simeq 0,51 \cdot l$

Il est préférable d'évaluer l' de cette façon plutôt que de la mesurer directement car la raie $(222)_{K\alpha_2}$ est souvent peu visible et mal définie. De l à l' on déduit l'épaisseur de la lentille $K\alpha_2$:

$$l_2 = l_1 - l - l'$$

On construit ensuite un diagramme où l'on porte l'épaisseur relative à chacune des longueurs d'onde. Une interpolation linéaire permet de déterminer λ_0 qui correspondrait à l'épaisseur nulle. La formule (12) donne ensuite a .

REMARQUE 1. — Nous n'avons pas effectué systématiquement une correction de température sur les résultats des mesures de paramètres, la précision de nos mesures ne le justifiant pas (le coefficient de dilatation du nickel est environ $13 \cdot 10^{-6}$). Toutefois nous nous sommes efforcé de travailler toujours dans les mêmes conditions de sonde électronique, avec un débit d'électrons faible. L'élévation de température de l'échantillon, évaluée d'après les formules préconisées par Castaing serait de l'ordre du degré.

REMARQUE 2. — Il n'est pas nécessaire, dans la méthode de McKay de faire une correction d'indice de réfraction des rayons X; une telle correction ne serait pas non plus justifiée par la précision de nos mesures.

D. — Microscopie à balayage

Nous avons examiné, par microscopie électronique à balayage, des surfaces de rupture et des coupes micrographiques.

L'examen des surfaces de rupture a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (S.R.M.A.T.) au moyen d'un microscope STEREOSCAN, de la Société Cambrige*; le signal utilisé était celui fourni par les électrons secondaires.

Les coupes micrographiques ont pu être étudiées dans de bonnes conditions de contraste cristallographique grâce au dispositif de balayage d'une microsonde CAMECA, suivant une technique développée par R. Tixier; le signal recueilli est le courant échantillon. Il est possible grâce à cette technique de mettre en évidence des défauts ou des imperfections cristallines.

* Ces essais ont été effectués grâce à l'obligeance de Mme MENY, que nous tenons à remercier.

TROISIEME PARTIE

Résultats

I. — RÉSULTATS RELATIFS AU NICKEL

A. - Micrographie optique

Nous avons comparé la structure micrographique des échantillons homogénéisés à 900 °C et des échantillons homogénéisés, puis fragilisés à 625 °C. Nos principales observations sont les suivantes :

1) Les joints de grains du métal fragilisé sont beaucoup plus sensibles aux réactifs d'attaque et au polissage électrolytique que ceux du métal non fragile; ceci est vrai pour toutes les coulées que nous avons étudiées. Les micrographies 33 et 34 ont été obtenues à partir d'un échantillon de la coulée A, ayant successivement subi chacun des deux types de traitement thermique; elles montrent bien la différence d'attaquabilité par le chlorure ferrique des joints de grains dans les deux états.

2) A l'échelle du microscope optique les joints de grains ne se déplacent pratiquement

pas pendant le traitement de fragilisation : les micrographies 35 et 36 ont été prises sur la même plage d'un échantillon de la coulée H avant et après le traitement de fragilisation à 625 °C.

3) On observe à l'état fragile, essentiellement dans la coulée A, des joints de grains en forme de dents de scie (nous dirons aussi joints à facettes). Cette observation a déjà été faite par Crussard et ses collaborateurs sur cette même coulée. Toutefois une analyse plus approfondie montre qu'on peut classer ces joints en trois catégories.

a) Certains se raccordent à un joint parfaitement rectiligne que l'on peut supposer être la partie cohérente d'un joint de macle : on serait dans ce cas en présence de la partie incohérente du joint de macle (fig. 37).

b) Certains, et ce sont les plus nombreux, semblent s'arrêter brusquement au milieu d'un grain (fig. 38). Un examen avec un microscope muni d'un dispositif à contraste interférentiel montre que ce cas est analogue au précédent :

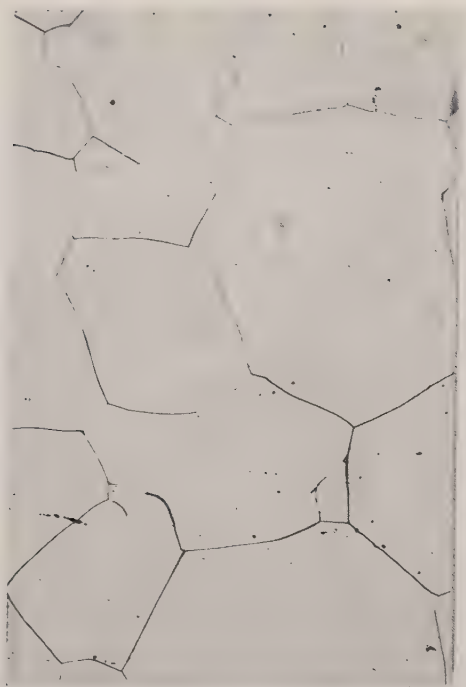


FIG. 33 $\times 60$

Nickel A traité 1 h à 900 °C.



FIG. 34 $\times 60$

Nickel A traité 1 h à 900 °C + 426 h à 625 °C.

Différence de sensibilité à l'attaque entre l'état homogénéisé et l'état fragile; les deux micrographies sont relatives à la même plage.

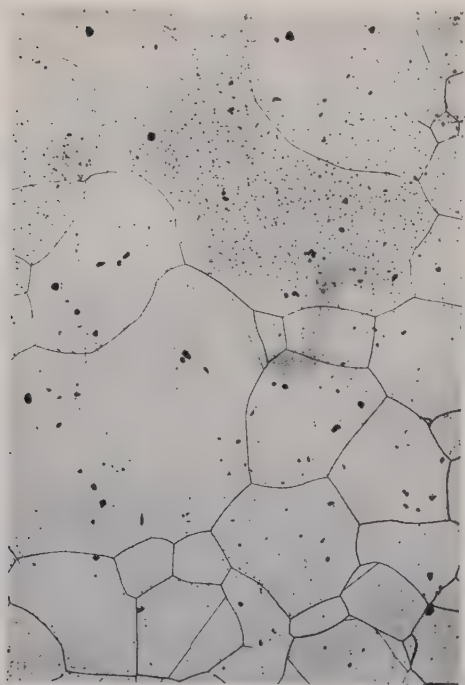


FIG. 35 $\times 20$

Nickel H traité 24 h à 900 °C.

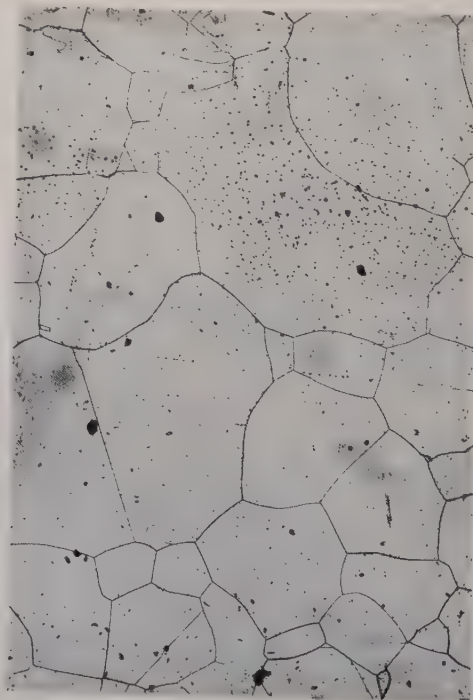


FIG. 36 $\times 20$

Même échantillon que fig. 35, traité ultérieurement 100 h à 650 °C.

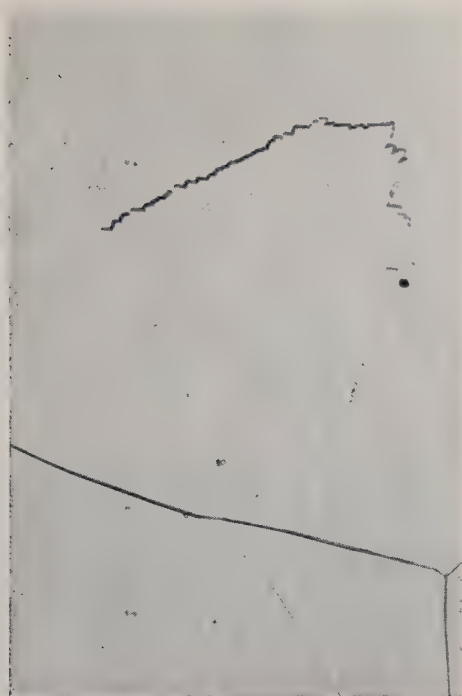


FIG. 37 $\times 500$
Nickel A fragilisé 312 h à 650 °C.
Micrographie optique.

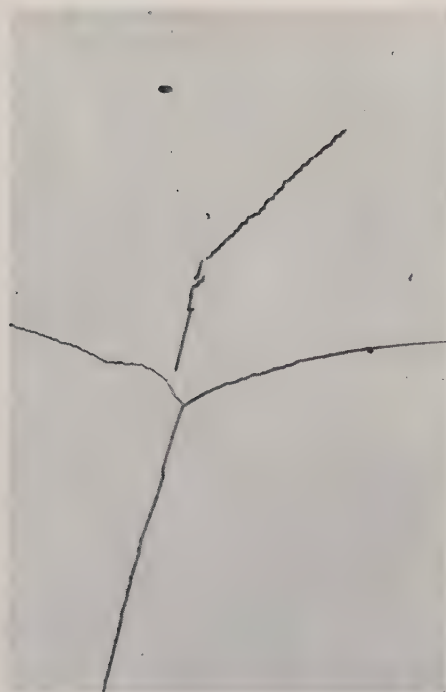


FIG. 38 $\times 150$
Nickel A fragilisé 312 h à 650 °C.
Micrographie optique.

la partie cohérente du joint de macle est souvent peu sensible aux réactifs d'attaque et peu visible dans les conditions normales d'observation.

c) Enfin certains joints à facettes se raccordent à des joints de grains normaux, suivant des angles de raccordement qui ne permettent pas de supposer qu'ils aient une énergie particulière ou des propriétés très différentes par ailleurs de celles des autres joints (fig. 39). Les facettes sont alors généralement plus fines que dans les cas *a* et *b*. Les joints de ce type ne sont pas très fréquents, mais c'est surtout à eux que nous nous intéresserons.

Nous appellerons dans la suite ces différents joints, joints de type A, B ou C.

4) A l'état trempé, après polissage et attaque au chlorure ferrique alcoolique, les joints de macle, aussi bien cohérents qu'incohérents, sont très peu attaqués par rapport aux autres joints, et difficiles à observer. Après le traitement de fragilisation les premiers s'attaquent toujours peu, tandis que les seconds s'attaquent comme les autres joints. Ceci apparaît aussi sur les micrographies 33 et 34.



FIG. 39 $\times 450$
Nickel A, fragilisé 1 032 h à 625 °C.
Micrographie optique.

5) Si un échantillon fragile subit un nouveau traitement à 900 °C, les joints de type C redeviennent lisses :

— Crussard a déjà noté qu'on n'observe plus de joints de ce type après un tel traitement;

— nous avons cherché à suivre l'évolution d'un de ces joints au cours du traitement : les figures 40 *a* et *b* montrent le même joint avant

B. - Microscopie électronique

1) Microfractographie.

La coulée A a été étudiée de ce point de vue par Crussard et ses collaborateurs, aussi nos observations ont-elles trait aux autres coulées. Pour toutes celles-ci la rupture est ductile à l'état trempé alors qu'elle est intergranulaire — au moins à 80 % — après un traitement

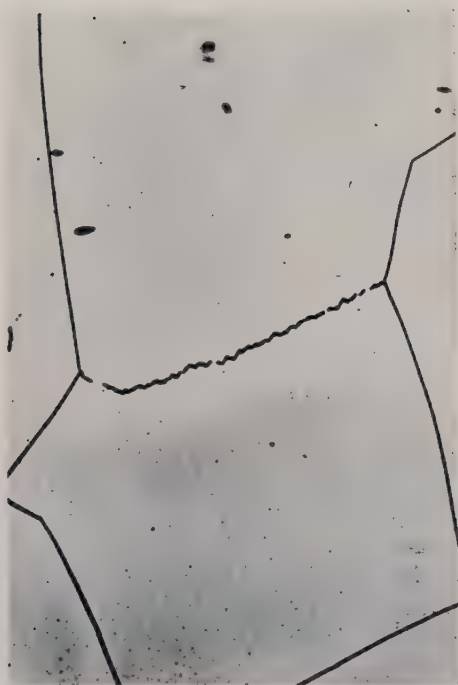


FIG. 40 *a*

× 300



FIG. 40 *b*

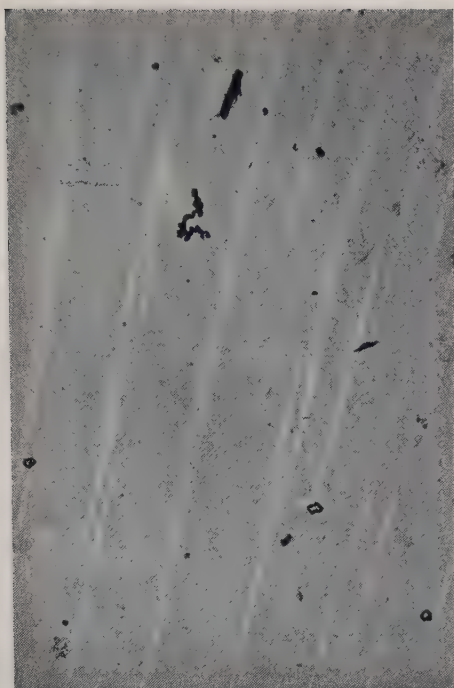
Nickel A. Micrographie optique. En (*a*) échantillon fragilisé 220 h à 650 °C; en (*b*) le même échantillon régénéré une demi-heure à 900 °C. Les taches sont dues à des empreintes de microdureté.

et après traitement. Notons toutefois que la proximité d'empreintes de microdureté (ce même échantillon a servi à une détermination d'orientation par la méthode de Drazin et Otte) limite la validité de cette expérience.

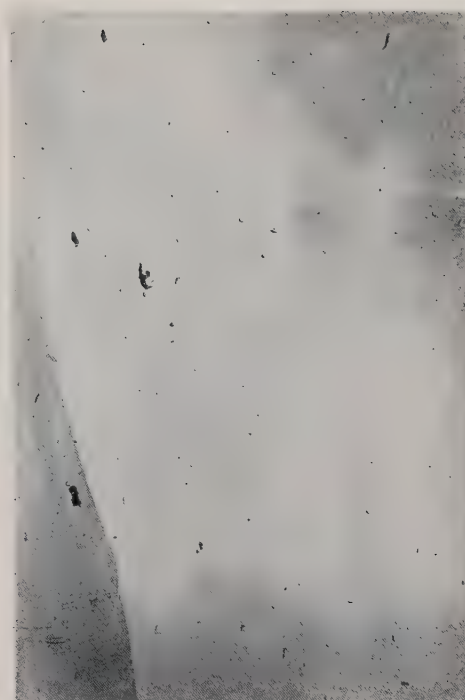
L'évolution des joints de type A et B est plus complexe et nous n'avons pas réussi à les suivre de façon certaine.

dans la zone de température critique. Ceci est vrai pour les essais à température ambiante et à — 196 °C.

Les facettes intergranulaires n'apparaissent de façon nette, outre A, que dans les coulées C et D. Dans les autres cas elles sont rares, très fines et difficiles à distinguer des lignes de glissement : tout au plus peut-on les de-

FIG. 41 $\times 2\,000$

Nickel D. Microfractographie.
Echantillon fragile, traité 48 h à 650 °C.

FIG. 42 $\times 3\,000$

Nickel H. Microfractographie.
Echantillon fragile traité 1 000 h à 625 °C.

FIG. 43 $\times 14\,000$

Nickel A traité 50 h à 625 °C.
Micrographie électronique sur lame mince.

viner après des traitements de fragilisation très longs.

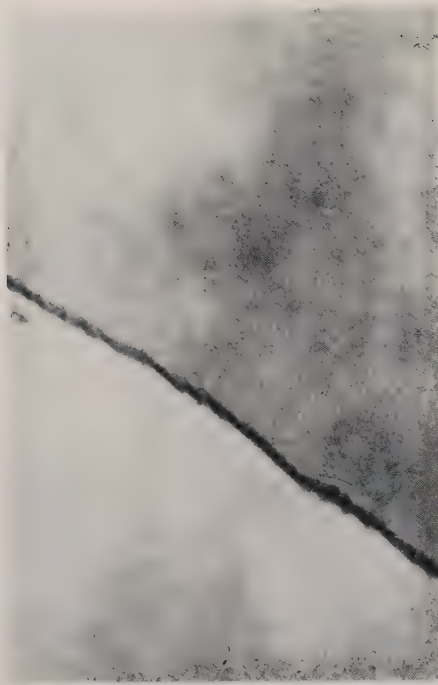
Les figures 41 et 42 donnent deux exemples de microfractographies obtenues sur les couées D et H.

2) Lames minces.

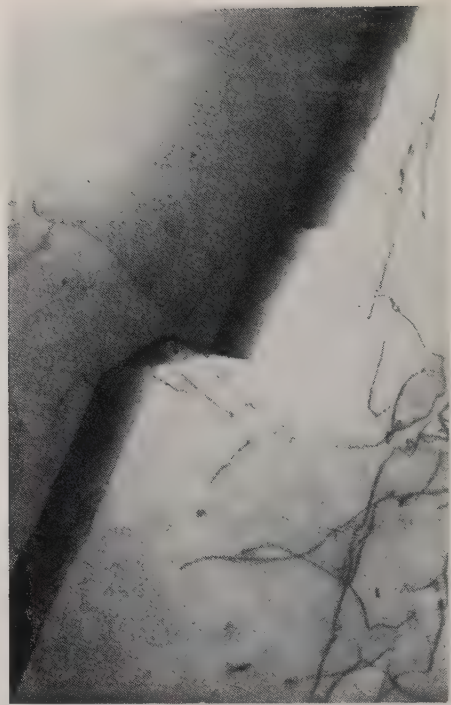
Les observations en microscopie électronique par transmission sont difficiles sur l'état fragile par suite de la très grande sensibilité des joints de grains au polissage électrolytique : les joints et la région avoisinante sont en général complètement dissous. La micrographie de la figure 43 montre ce phénomène dans un cas où il est peu prononcé.

Nous avons cependant pu observer sur certains joints des stries très fines, notamment dans le cas de l'échantillon H où la microfractographie n'avait pas permis d'en voir de façon certaine (fig. 44) (les effets de contraste observés pourraient aussi être dus à des précipités qui ancrent le joint).

La micrographie de la figure 45 montre également un joint présentant des facettes bien marquées. Son aspect est plutôt celui

FIG. 44 $\times 70\,000$

Nickel H fragilisé 100 h à 650 °C. Lamme mince

FIG. 45 $\times 10\,000$

Nickel H traité 200 h à 650 °C; lamme mince.
Joint de macle.

d'un joint de macle que celui d'un joint de type C écrit dans le paragraphe précédent, et ceci est confirmé par l'analyse de la micrographie en diffraction électronique : si on reporte les principaux pôles de chacun des deux cristaux sur la même projection stéréographique on constate facilement qu'ils ont un pôle [111] et un pôle [110] sensiblement communs (fig. 46) : leur orientation relative correspond effectivement à une macle.

On peut encore remarquer sur cette micrographie que le joint de grains est peu attaqué; il ne s'accompagne pas d'un liséré blanc comme sur la figure 43; on voit, d'autre part, que la densité de dislocations est relativement forte : tout l'échantillon n'a pas cette structure, mais nous l'avons observée assez souvent pour que cela mérite d'être signalé.

C. - Essais de traction

1) Essais à basse température.

Nous distinguerons deux cas suivant que les éprouvettes, après leur traitement thermique d'homogénéisation ou de fragilisation ont subi une trempe à l'eau ou un refroidissement à l'air.

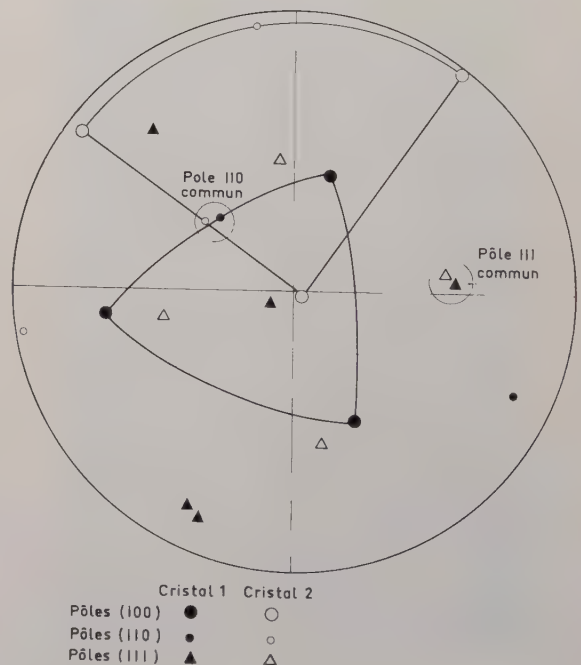


FIG. 46

Projection stéréographique montrant l'orientation relative des deux grains de la figure 45

a) *Traitements suivis d'une trempe à l'eau.*

Les résultats de nos essais de traction à basse température (-196°C) sont très comparables à ceux de Crussard. Ils concernent essentiellement la coulée H et sont rassemblés sur la figure 47 qui donne l'évolution de l'allongement de rupture en fonction du temps de maintien à différentes températures de fragilisation. On constate :

— que pour des maintiens à des températures comprises entre 600°C et 650°C cet allongement décroît rapidement quand le temps de maintien augmente, puis se stabilise à un palier d'autant plus bas que la tempé-

La charge de rupture montre un comportement très comparable à celui de l'allongement à la rupture, quoiqu'un peu moins significatif.

b) *Traitements suivis d'un refroidissement à l'air.*

Les résultats relatifs à l'allongement à la charge de rupture sont identiques aux précédents mais dans ce cas la forme des courbes est différente : il apparaît un crochet à la limite élastique suivi d'un palier plus ou moins prononcé. Nous n'avons pas noté de différence, en ce qui concerne cette particularité entre l'état fragile et l'état homogène.

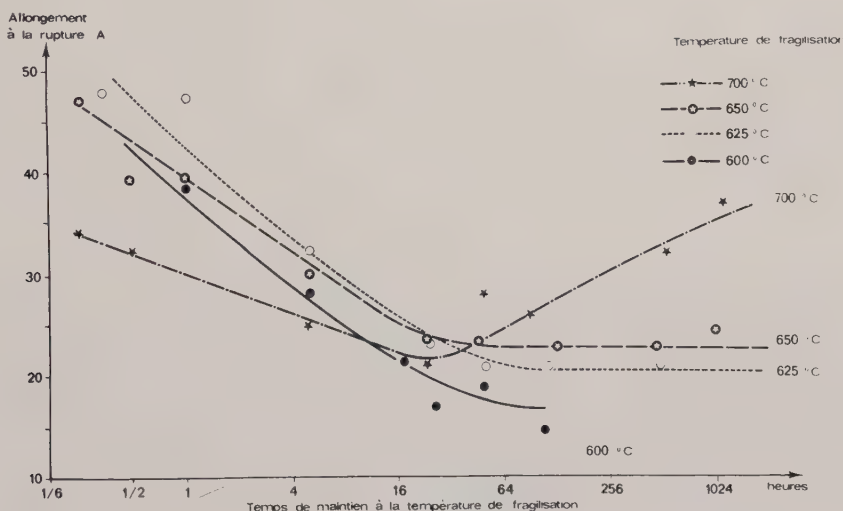


FIG. 47

Nickel H; évolution de l'allongement à la rupture à -196°C en fonction du traitement thermique.

rature est plus basse. Nous avons constaté par ailleurs sur les coulées E, F et G que la hauteur du palier est indépendante de la teneur en aluminium;

— que pour les traitements à 700°C la chute initiale d'allongement est suivie d'une remontée;

— la striction des éprouvettes fragiles est nulle.

Par suite de difficultés d'usinage, nous n'avons pas pu faire d'essais sur les coulées B, C et D.

2) Essais à température ambiante :

Ils donnent des résultats tout à fait comparables :

— l'allongement à la rupture et la charge de rupture évoluent en fonction du traitement thermique de la même façon que précédemment;

— le crochet à la limite élastique subsiste dans le cas du refroidissement à l'air.

3) Essais à haute température.

Nous entendons par là des essais effectués à des températures comprises entre l'ambiante

et 300 °C; ils sont relatifs aux coulées A et H. Comme on pouvait s'y attendre, étant donné la présence du crochet à la limite élastique, on observe un phénomène de Portevin-Le Chatelier. Nous n'avons pas étudié en détail ses conditions d'apparition, ni son énergie d'activation apparente. La figure 48 montre un exemple de courbe obtenue dans le cas de la coulée H, pour une vitesse de déformation de $1,18 \cdot 10^{-3}$ mm/s. A cette vitesse le domaine d'existence du phénomène est compris sensiblement, pour la coulée H, entre 50 et 300 °C.

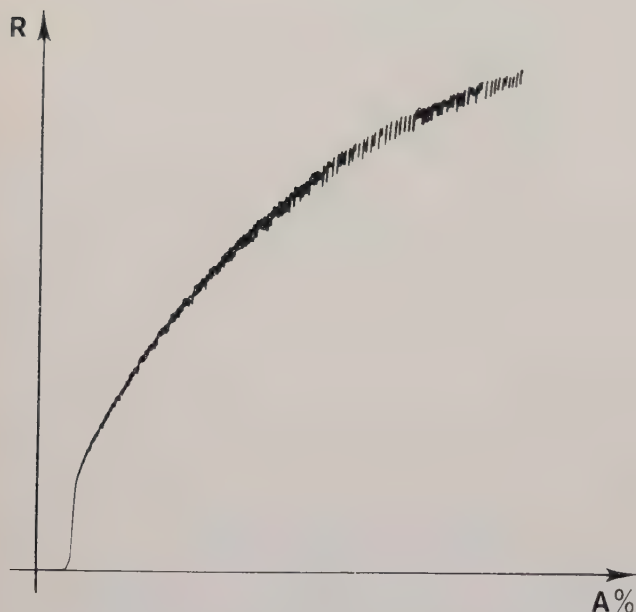


FIG. 48

Nickel H. Courbe de traction obtenue à 200 °C avec une vitesse de déformation de $1,18 \cdot 10^{-3}$ mm/s. Phénomène de Portevin-Le Chatelier.

D. - Méthodes classiques de rayons X

1) Diagrammes de Laue.

Nous nous sommes posés la question de savoir si dans le cas des joints de grains de type C la présence des facettes peut être reliée à une désorientation particulière de l'un des cristaux par rapport à l'autre. En opérant comme indiqué au chapitre « Méthodes d'Essais », nous avons trouvé, sur dix couples examinés :

- une fois une orientation de macle;
- une fois une orientation relative voisine d'une orientation de macle;

— quatre fois, des orientations relatives proches d'orientation de coïncidence* correspondant aux indices 9, 15, 17 et 19.

(Pour les indices 17 et 19, ce sont respectivement les cas *b* et *a*, définis par Brandon, que nous avons observés);

— quatre fois, enfin, l'orientation relative des deux cristaux semble quelconque.

Les orientations de coïncidence se reconnaissent à ce qu'une direction cristallographique est commune aux deux cristaux. En amenant cette direction au centre de la projection stéréographique on peut voir si la rotation qui permet de passer du cristal (1) au cristal (2) correspond aux valeurs du tableau II.

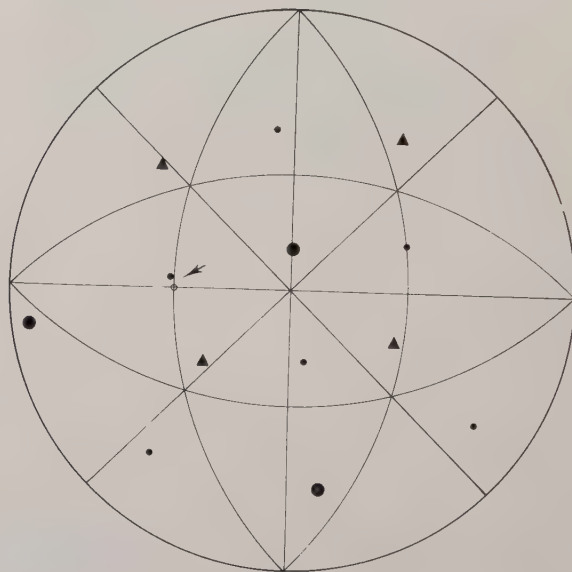


FIG. 49

Projection stéréographique montrant l'orientation relative des deux cristaux de la figure 39; le plan de projection est le plan (001) du cristal 1, repéré par ces éléments de symétrie.

Considérons par exemple le joint de la figure 39 qui nous a donné une orientation de coïncidence d'indice 19. Les diagrammes de Laue permettent de construire, sur une projection stéréographique dont le pôle est la normale à l'échantillon, les principaux pôles des

* Rappelons qu'il y a coïncidence lorsque les réseaux cristallins des deux grains adjacents, supposés prolongés indéfiniment, ont des points communs. L'indice de coïncidence est l'inverse de la densité de ces points communs.

deux cristaux adjacents. Il nous a paru plus commode de représenter les résultats en nous référant pour l'un des cristaux à la position standard (projection de pôle 001); nous avons ainsi porté sur la figure 49 :

— les éléments de symétrie du cristal (1) supposé dans la position standard; les principaux pôles sont aux intersections de ces différents éléments;

— les pôles (100), (110) et (111) du cristal (2) *.

On voit sur la figure que le pôle $[0\bar{1}1]$ du cristal (1) est voisin du pôle $[0\bar{1}1]$ de (2).

ches de la coïncidence que nous avons rencontrées. Dans ces quatre cas, l'écart entre la coïncidence exacte et l'orientation relative réelle est faible. Nous discuterons ces résultats dans la quatrième partie; dès à présent il semble qu'il y ait un rapport significatif entre joints à facettes et orientations de coïncidence.

2) Mesures de paramètres.

Les résultats de nos mesures de paramètre sont portés dans le tableau VI. Rappelons que les coulées B, C, D ont été obtenues à partir d'un même bain initial en faisant des additions croissantes en carbone, les coulées E,

TABLEAU VI

Coulées	B	C	D	E	F	G	H
Etat fragile	3,5237	3,5247	3,5262	3,5268	3,5265	3,5258	3,5264
Etat non fragile	3,5247	3,5249	3,5289	3,5264	3,5257	3,5258	3,5268

Amenons au centre de la projection le pôle $(0\bar{1}1)$ du cristal (1). La figure 50 montre :

- la nouvelle position des pôles (100) du cristal (1);
- la nouvelle position des pôles (100) du cristal (2);
- la nouvelle position du pôle $[0\bar{1}1]$ du cristal (2);
- la position des pôles (100) qui correspondrait pour le cristal (2) à la coïncidence exacte.

Les figures 51, 52 et 53 sont les figures équivalentes à 50 pour les autres orientations pro-

F et G à partir d'un autre bain initial en faisant des additions croissantes en aluminium. Nous avons comparé l'état homogénéisé (900 °C, 1 heure, trempe à l'eau) à l'état fragile (900 °C, 1 heure + 625 °C, 300 heures).

Le paramètre du nickel donné par les fiches ASTM est 3,5238. Les résultats portés dans ce tableau ont été obtenus au moyen d'une chambre de diffraction en retour classique, de fabrication IRSID; ceux qui sont relatifs aux coulées E, F et G se recoupent bien avec des mesures faites au goniomètre Siemens qui se classent dans le même ordre.

Dans le cas où la différence entre les deux états est la plus grande (coulée D), la fragilisation s'accompagne d'une diminution de paramètre; ceci serait compatible avec une ségrégation aux joints des atomes en insertion. Toutefois l'ensemble des résultats n'est pas significatif.

* Si l'on doit tester la coïncidence d'indice 15, il est également nécessaire de prendre en considération les pôles (112).

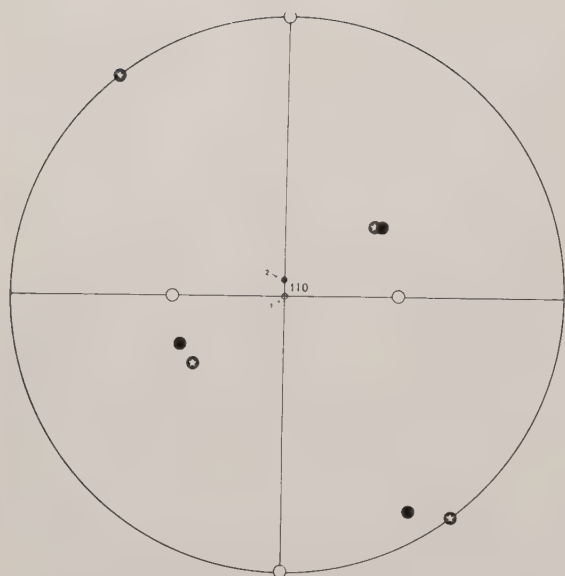


FIG. 50
Coïncidence 19 a.

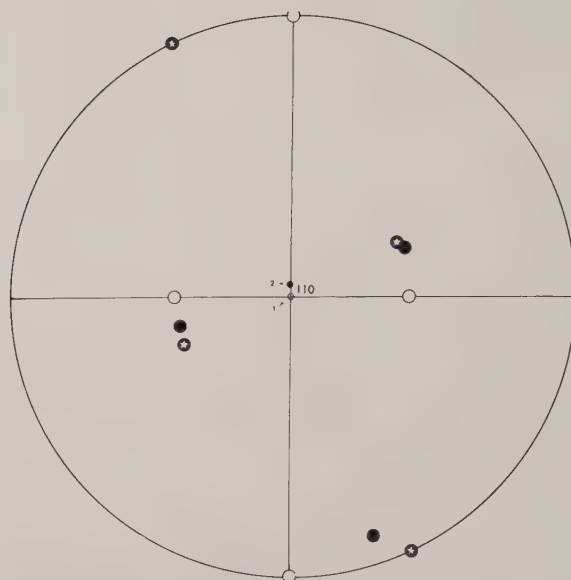


FIG. 51
Coïncidence 9.

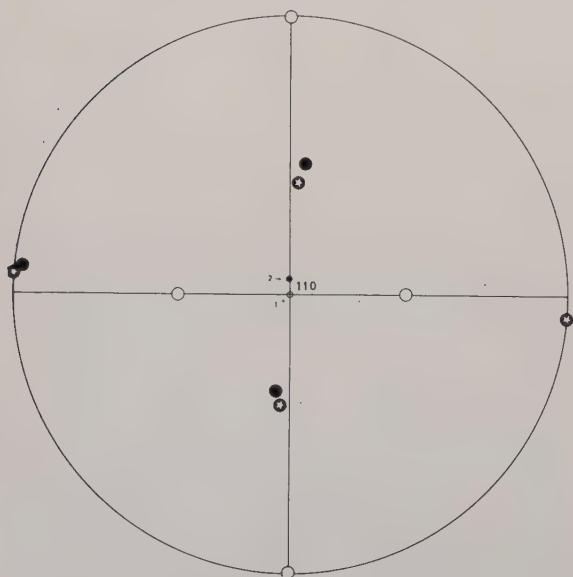


FIG. 52
Coïncidence 17 b.

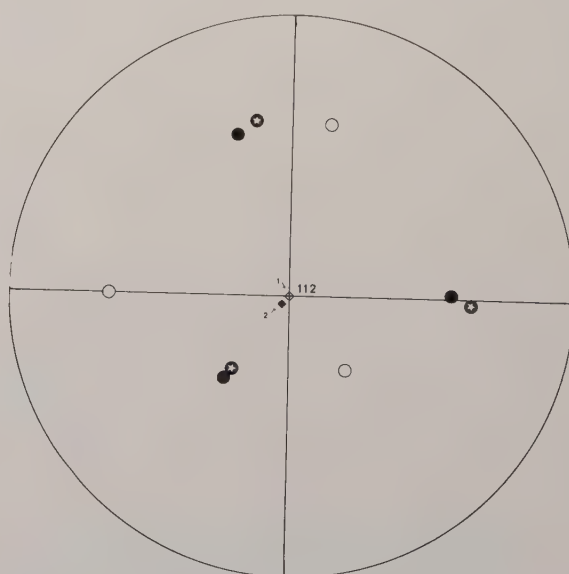


FIG. 53
Coïncidence 15.

Fig. 50, 51, 52, 53 : projections stéréographiques montrant l'écart entre l'orientation de coïncidence exacte et l'orientation relative réelle pour 4 couples de grains séparés par des joints à facettes dans le nickel A traité 1 000 heures à 625 °C.



FIG. 54 a

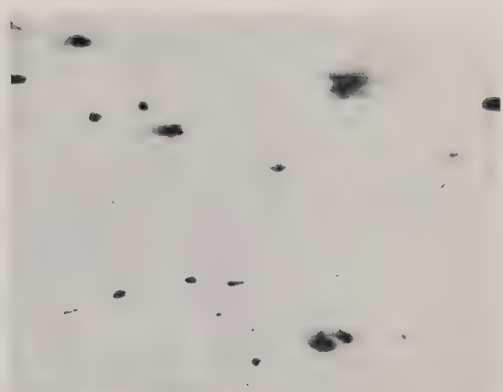


FIG. 54 b

Fig. 54 : diagramme de Lambot-Vassamillet :

a) Nickel A traité 1 h à 900 °C.

b) Traité 1 h à 900 °C, puis 200 h à 625 °C.

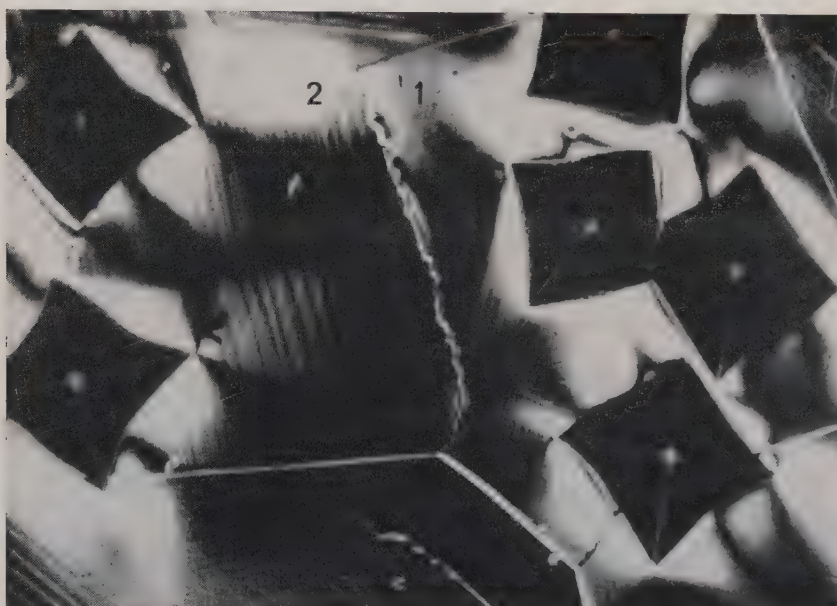


FIG. 55

× 300

Nickel A fragilisé 500 heures à 625 °C. Micrographie optique en contraste interférentiel; certaines facettes ont une trace parallèle à la direction repérée, commune aux deux cristaux.

3) Diagrammes de Lambot-Vassamillet.

Nous avons testé par cette méthode l'état fragile et l'état non fragile dans le cas de la coulée A (fig. 54 a et b). Dans le premier état les taches obtenues sont plus larges; il y a une diffusion importante autour de certaines taches, quelquefois dans des directions privilégiées. Ceci indique que la densité de défauts cristallins est relativement élevée dans

cet échantillon. Il pourrait s'agir de déformations de certains plans réticulaires ou d'une polygonisation.

E. - Observation des lignes de glissement

L'observation des lignes de glissement provoquées par une empreinte de microdureté sous une charge de 250 g nous a permis de

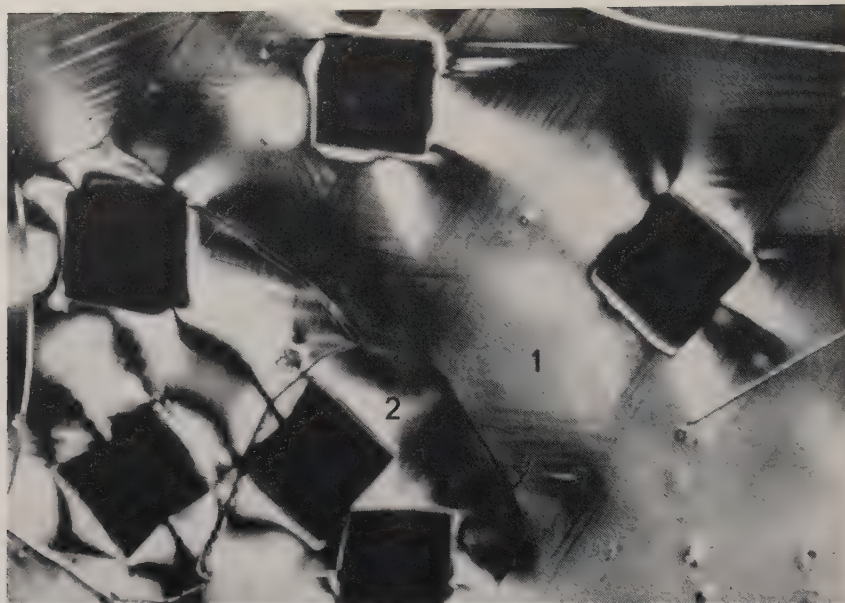


FIG. 56

× 300

Nickel A fragilisé 220 h à 650 °C. Micrographie optique en contraste interférentiel; les lignes de glissement dans les grains (1) et (2) sont parallèles,



FIG. 57

× 300

Nickel A, fragilisé 220 h à 650 °C. Micrographie optique, en contraste interférentiel; les lignes de glissement permettent de déterminer l'orientation relative des grains (1) et (2).

faire quelques constatations intéressantes. Donnons-en quatre exemples :

Exemple 1.

Sur la micrographie en contraste interférentiel de la figure 55, où l'on peut voir un joint à facettes, on remarque :

1) Qu'une famille de lignes de glissement du cristal (1) est parallèle à une famille du cristal (2).

2) Que cette direction commune semble parallèle à la trace d'une des familles de facettes.

Ceci est compatible avec une orientation de macle pour les deux cristaux, le plan de la famille de facettes étant un plan (111). Ce n'est toutefois qu'un indice à partir duquel il ne faut pas tirer des conclusions définitives.

Exemple 2.

Dans le cas de la figure 56, on note que les trois familles de lignes de glissement du grain (1) sont sensiblement parallèles aux trois familles du grain (2) et qu'elles font entre elles un angle très proche de 60° . On peut en conclure :

— que le plan de l'échantillon est un plan (111) pour chacun des deux cristaux;

— que les deux cristaux sont faiblement désorientés ou en relation de macle; dans ce cas le plan de macle serait voisin du plan de la figure.

Les facettes sont trop fines, sur cette figure, pour que l'on puisse avoir des renseignements sur leur orientation.

Exemple 3.

La figure 57 a encore trait à deux grains séparés par un joint de type C; l'une des familles de lignes de glissement est commune aux deux grains et une des solutions fournies par la méthode de Drazin et Otte (nous n'avons pas testé toutes ces solutions) donne une désorientation voisine du maillage. La projection stéréographique 58, dont le pôle est celui du plan de l'échantillon montre la position des pôles (100) des deux cristaux, ainsi que leur position théorique pour un maillage rigoureux.

Exemple 4.

Considérons la micrographie (a) de la figure 59. Nous pouvons, à partir de cette micrographie et d'un diagramme de Laue effectué sur chacun des grains, obtenir des renseignements sur l'orientation cristallographique des facettes des joints.

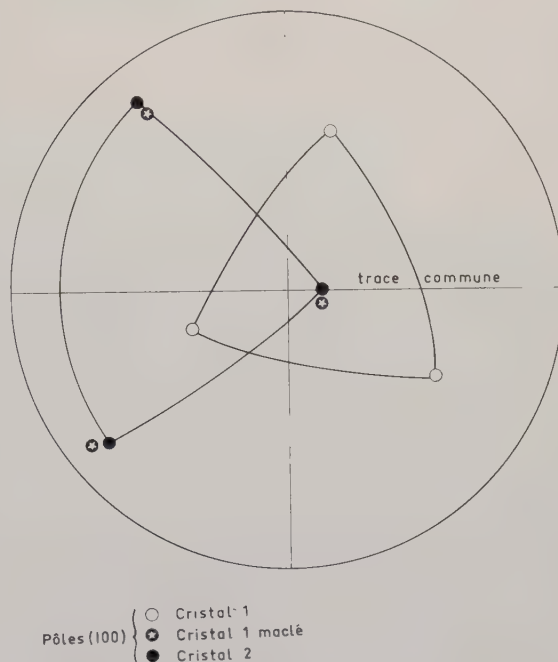


FIG. 58

Projection stéréographique montrant l'orientation relative des cristaux (1) et (2) de la fig. 57.

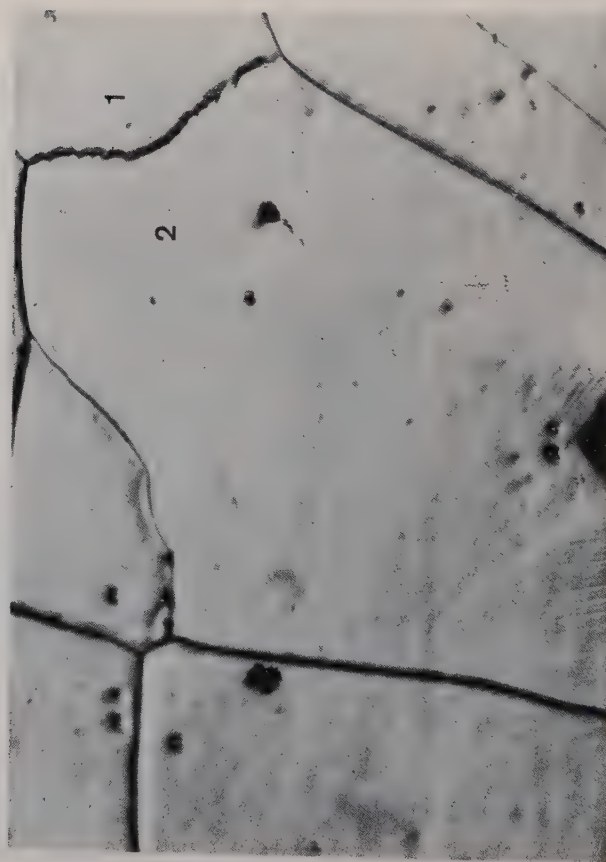
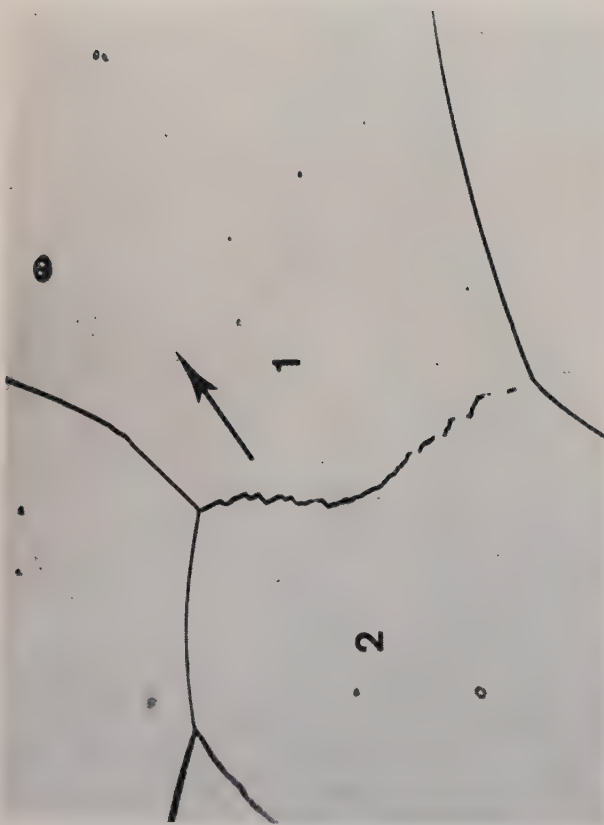
Les micrographies 59 b et 59 c, en contraste interférentiel, représentent la même plage que a : on a seulement repéré les traces de 3 plans (111) dans chaque grain à l'aide de lignes de glissement. A partir des diagrammes de Laue, il est possible de construire sur une feuille transparente la projection stéréographique sur le plan de l'échantillon des pôles des principaux plans cristallographiques, et ceci pour chaque cristal. On fait figurer sur ces projections les traces des plans (111) et des plans (100) sur le plan de l'échantillon. Les traces des plans (111) et les lignes de glissement permettent de placer exactement la projection stéréographique par rapport à l'échantillon. C'est ainsi qu'on a remarqué :

— que pour le grain (1) la trace du plan (111) auquel il ne correspond pas de lignes de glissement est sensiblement parallèle aux traces d'une famille de facettes (trace repérée sur la figure 59 a).

Fig. 59 *a* $\times 500$

Nickel A, fragilisé 500 heures
à 625 °C.

Micrographie optique,
attaque au chlorure ferrique.
Joint de grains à facettes.



b

Fig. 59 *b* et *c* $\times 300$

Mêmes grains que figure 59 *a*, après mise en évidence des directions de glissement. Micrographies optiques en contraste interférentiel.

— que pour le grain (2) c'est la trace d'un plan (100) qui est parallèle à cette même trace.

L'une des familles de facettes pourrait donc avoir une orientation (100) pour l'un des grains, (111) pour l'autre.

Ce résultat mis à part, l'orientation relative des deux grains n'a rien de remarquable.

F. - Diagrammes de Kossel

1) Orientation relative de deux grains séparés par un joint à facettes.

Nous avons repris par la technique des lignes de Kossel le problème déjà abordé par celle des diagrammes de Laue en retour : deux grains séparés par un joint à facettes de type C sont-ils orientés l'un par rapport à l'autre d'une façon particulière.

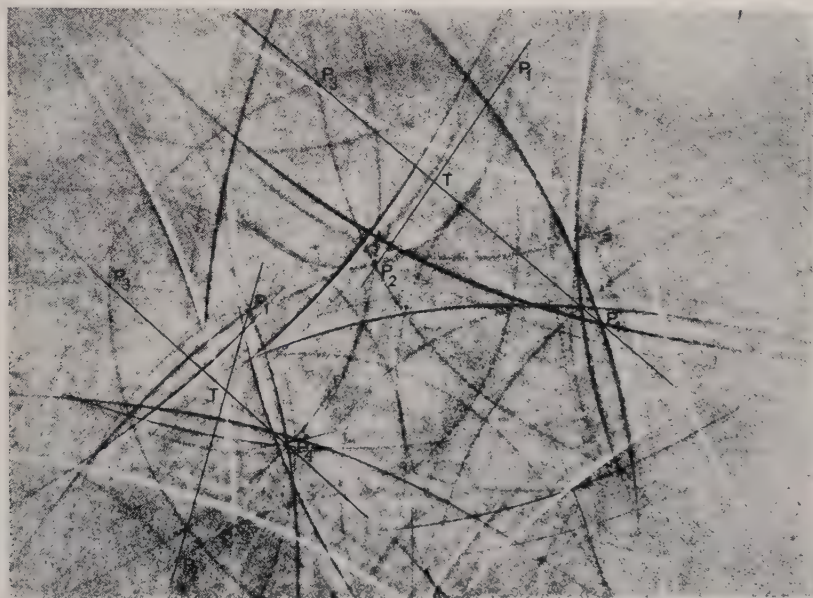


FIG. 60
Diagrammes de Kossel obtenus sur deux grains adjacents.

TABLEAU VII *

N° dia- gram- me	K	D ₁	J ₁	L ₁	D ₂	J ₂	L ₂	D ₃	J ₃	L ₃	D ₄	J ₄	L ₄
1	1	39,5	30	5	112,7	9	1	28	6	6	43,7	23	1
2	1	18,5	4	1	91,4	6	6	95	9	1	5,5	10	1
3	2	57,1	30	1	29,5	6	6	104,8	9	1	22,7	10	1
4	1	54,3	13	1	54,5	13	3	94	10	6	24,5	30	2
5	1	40	2	1	29,5	2	4	43	9	11	62,5	10	1
6	1	23,4	6	6	50,6	23	1	44,2	30	5	23,5	6	1
7	1	58,6	11	1	51	2	3	56	6	9	80,1	6	1
8	1	40,7	30	1	24,5	6	6	23,5	6	5	55	23	6

* Les distances D ont été mesurées sur des diagrammes agrandis davantage que celui de la figure 60.

TABLEAU VIII

Dépouillement des diagrammes de Kossel numéro 1 A 8

Nickel 88756, 625 degrés, 524 heures

NUMÉRO	COMPOSANTES VECTORIELLES				ANGLE (R = 12.834)	COORDONNÉES du centre		DISTANCE
	NORMALE	RT	R 12	R34		TH	HO	
1	UN = — .2991	UT = .5774	U12 = .4516	U34 = .9538	RO = 60.1 deg.	— 7.9	31.6	97.4
	VN = — .7359	VT = .5774	V12 = .4516	V34 = — .2124				
	WN = — .6074	WT = .5774	W12 = — .7695	W34 = — .2124				
2	UN = — .2832	UT = .4811	U12 = — .9400	U34 = — .5835	RO = 41.1 deg.	77.7	60.4	81.5
	VN = — .7981	VT = .4811	V12 = — .3409	V34 = — .5835				
	WN = — .5318	WT = .7328	W12 = .0110	W34 = .5649				
3	UN = — .6157	UT = .5774	U12 = — .6114	U34 = — .6424	RO = 74.5 deg.	— 38.1	78.0	96.5
	UV = — .1080	VT = .5774	V12 = .5596	V34 = — .6424				
	WN = — .7806	WT = .5774	W12 = .5596	W34 = .4178				
4	UN = — .1022	UT = .0241	U12 = — .0001	U34 = .9948	RO = 90.0 deg.	.3	12.4	97.7
	VN = — .7011	VT = .7069	V12 = — .7095	V34 = .0722				
	WN = — .7057	WT = .7069	W12 = .7047	W34 = .0722				
5	UN = — .6161	UT = .1765	U12 = — .5135	U34 = — .6422	RO = 84.7 deg.	— 60.3	15.3	98.4
	VN = — .1075	VT = .1765	V12 = .6963	V34 = — .6422				
	WN = — .7803	WT = .9684	W12 = .5014	W34 = .4186				
6	UN = — .6535	UT = .5774	U12 = .7124	U34 = .5410	RO = 64.1 deg.	16.6	37.0	94.6
	VN = — .2115	VT = .5774	V12 = — .4962	V34 = .5410				
	WN = — .7268	WT = .5774	W12 = — .4962	W34 = .6439				
7	UN = — .3323	UT = .0000	U12 = .0000	U34 = — .8839	RO = 69.6 deg.	7.3	35.1	99.5
	VN = — .6196	VT = .7071	V12 = — .7540	V34 = .0584				
	WN = — .7111	WT = .7071	W12 = .6569	W34 = — .4640				
8	UN = — .5911	UT = .5774	U12 = — .7795	U34 = — .5462	RO = 62.3 deg.	— 6.5	35.2	100.3
	VN = — .7542	VT = .5774	V12 = .4429	V34 = .6351				
	WN = — .2860	WT = .5774	W12 = .4429	W34 = — .5462				

Nous avons étudié ainsi quatre joints de grains :

— dans deux cas, il n'a pas été possible de trouver une relation d'orientation simple entre les grains adjacents;

— dans les deux autres cas, cette relation correspond à une orientation de coïncidence : dans un cas l'indice de coïncidence est 11, dans l'autre 17 (cas 17 *a*).

La figure 60 montre un cliché obtenu en visant l'un de ces joints. Il y a deux diagrammes sur le cliché, qui sont interprétés par

tillon, ceux des vecteurs r_T , r_{12} , r_{34} , l'angle entre r_{12} et r_{34} , les coordonnées du centre du diagramme et la distance film-échantillon (compte tenu de l'agrandissement du tirage). Le tableau VIII reproduit les résultats correspondant aux diagrammes du tableau VII.

A partir de ces nouvelles données nous avons fait dessiner par le traceur de courbes de l'ordinateur, pour chaque grain, les projections stéréographiques des principaux pôles sur le plan de l'échantillon. Sur ces projections figurent aussi les direction r_{12} et r_{34} (repères 12 et 34) qui servent à les orienter

Système cubique faces centrées
Projection stéréographique des pôles
suivant la direction : 0.2538 0.6961 0.6716
Paramètre 3.5290, base (100) . (010) . (001).

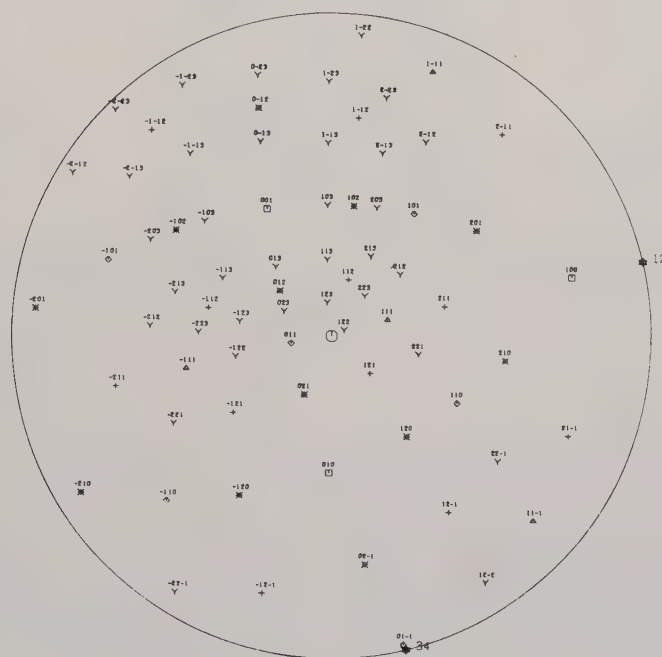


FIG. 61

Exemple de projection stéréographique dessinée par le traceur de courbes du calculateur.

la méthode de Pitsch en utilisant les points marqués. Les données fournies à l'ordinateur pour l'ensemble de nos clichés sont rassemblées dans le tableau VII.

La définition des différents indices a été donnée dans la deuxième partie au paragraphe II-C-4, les diagrammes de la figure 60 sont les diagrammes 5 et 6.

L'ordinateur calcule pour chaque grain les cosinus directeurs de la normale à l'échan-

par rapport au diagramme et l'une par rapport à l'autre. Une de ces projections est montrée figure 61.

On continue l'exploitation en testant les orientations de coïncidence comme dans le cas des diagrammes de Laue; les figures 62 *a* et *b* montrent, dans les deux cas favorables observés, l'écart entre l'orientation trouvée et la coïncidence exacte.

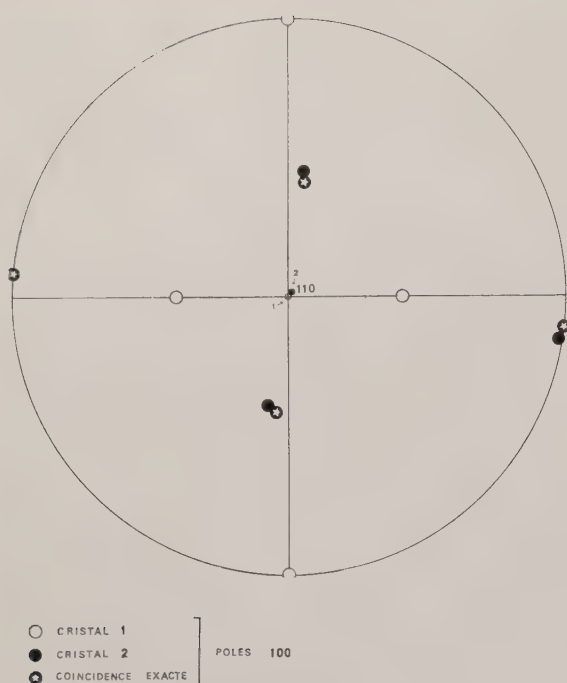


FIG. 62 *a*
Coïncidence 11.

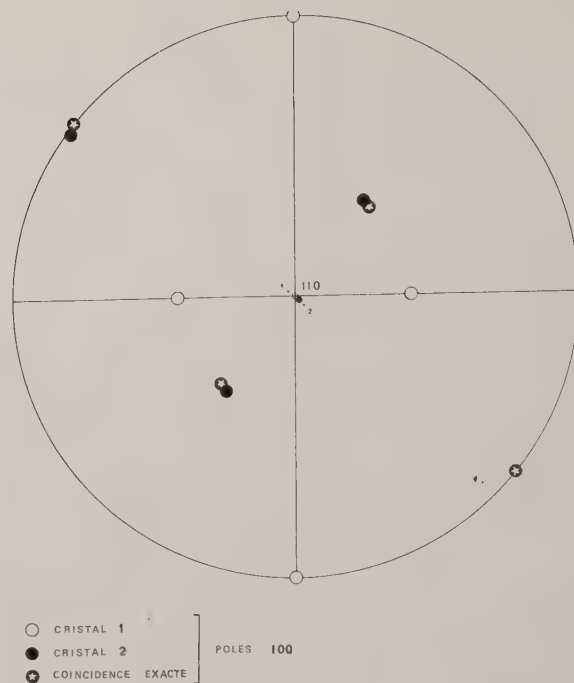


FIG. 62 *b*
Coïncidence 17.

FIG. 62 *a* et *b* : projections stéréographiques montrant l'écart entre l'orientation de coïncidence exacte et l'orientation relative réelle pour deux couples de grains séparés par des joints à facettes. Résultats obtenus par la technique des lignes de Kossel.

Une des difficultés de la méthode réside dans l'obtention sur le même cliché des diagrammes relatifs aux deux cristaux; il est nécessaire que chaque diagramme occupe sur le cliché une surface suffisante, faute de quoi la précision sur l'orientation relative peut être très mauvaise. Il faut en effet pouvoir disposer d'une certaine liberté dans le choix des points d'intersection des lignes de Kossel et surtout il faut que certains de ces points soient suffisamment éloignés les uns des autres.

Avec l'appareillage dont nous disposons, l'angle entre deux directions de la normale à l'échantillon obtenues à partir de deux choix différents des points P_1 à P_4 est normalement inférieur à 2° . Cet écart peut être plus important si les points P_1 - P_4 sont mal choisis; trop rapprochés, ou choisis parmi ceux dont la position varie beaucoup avec le paramètre.

L'écart entre deux orientations déterminées à partir de clichés différents est comparable au précédent.

Notons que nous avons travaillé avec une distance film-échantillon de 10 mm, c'est-à-dire particulièrement petite.

2) Mesures de paramètres.

Nous avons tout d'abord cherché à déterminer la sensibilité que pourrait nous donner la méthode de McKay en comparant les diagrammes obtenus sur les coulées A, F et sur du nickel de zone fondue pour un même traitement thermique correspondant à l'état homogénéisé : 900°C , 1 heure + T. E.

On peut voir à l'œil, sur les trois diagrammes obtenus (fig. 63) une différence sensible dans la disposition des coniques (004) et (222). Les valeurs trouvées pour e_1 , e_2 (épaisseur des lentilles K_{α_1} et K_{α_2}) et l (distance entre les deux raies du doublet pour la conique 004) sont groupées dans le tableau IX; il y figure aussi la longueur d'onde λ_0 pour laquelle les deux coniques seraient tangentes, et le paramètre; λ_0 est lu, pour chacune des coulées, sur le graphique de la figure 64.

TABLEAU IX

Coulée	e_1	l	e_2	λ_0	$\alpha = \frac{3}{\sqrt{2}} \lambda_0$
A homogène	6,20	3,64	0,70	1,6621	3,5258
F homogène	7,66	3,58	2,28	1,6632	3,5281
Z F	5,14	3,95	— 0,81	1,6611	3,5237
A fragile	6,61	3,82	0,84	1,6622	3,5260
F fragile	7,81	3,60	2,40	1,6634	3,5286

Par ailleurs, pour le nickel de zone fondue nous retrouvons avec une bonne approximation la valeur généralement admise pour le paramètre du nickel : 3,5238.

REMARQUE. — Il faut noter, au moins pour la coulée A, que les diagrammes de Kossel obtenus sur un échantillon fragile donnent souvent un certain nombre de raies floues. Ce n'est pas le cas pour les échantillons homogénéisés (fig. 65) ; cette constatation est à rapprocher des diagrammes de Lambot-Vassamillet et des observations en microscopie électronique par balayage.

G. - Microscopie à balayage

1) Microfractographie.

Les figures 66 et 67 *a* et *b* montrent des micrographies obtenues par microscopie à balayage sur les deux faces complémentaires d'une rupture intergranulaire de nickel fragile (coulée A), à différents grossissements. Le signal utilisé est celui fourni par les électrons secondaires.

Ces observations donnent peu d'informations sur les mécanismes qui induisent la fra-

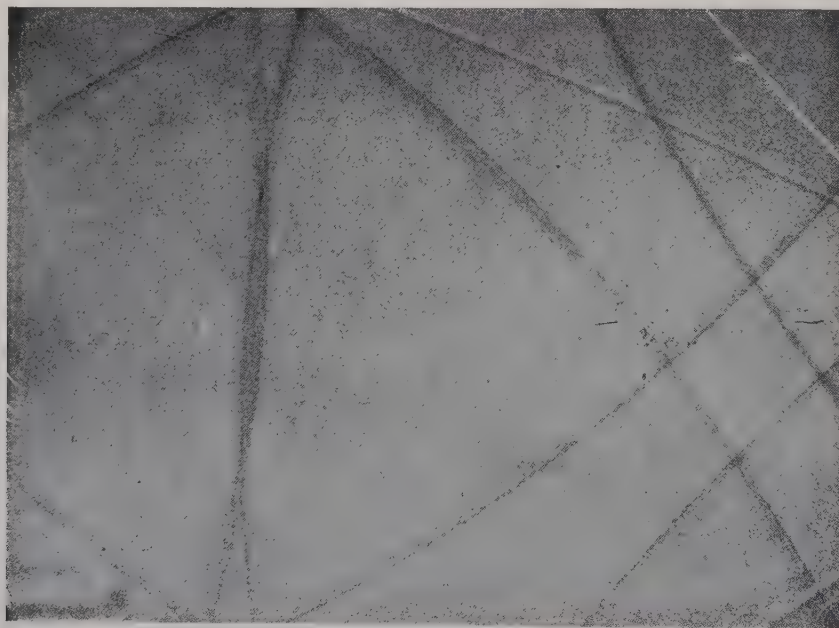
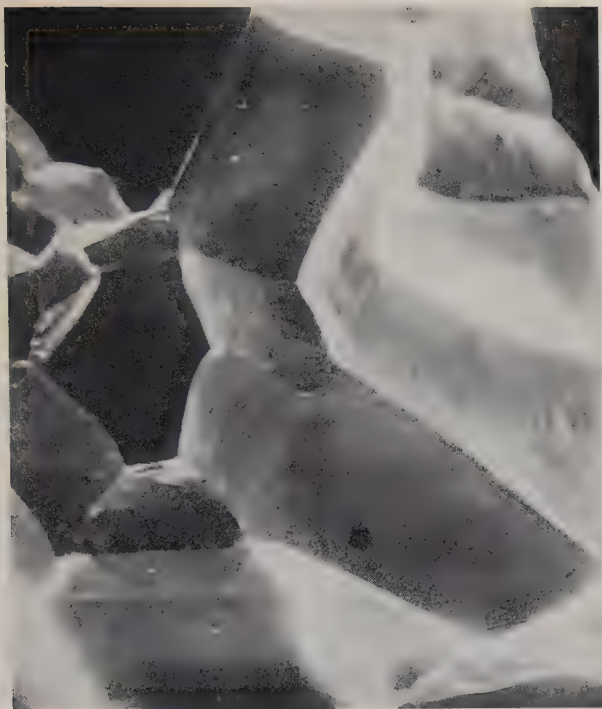


FIG. 65

Aspect des lignes de Kossel dans un échantillon de nickel A fragilisé 500 heures à 625 °C.

FIG. 66 *a*

100

FIG. 66 *b*

100

FIG. 67 *a* $\times 1000$ FIG. 67 *b* $\times 1000$

Fig. 66 et 67 *a* et *b* : Nickel A, fragilisé 500 heures à 625 °C. Examen d'une rupture en microscopie à balayage. Les micrographies *a* sont relatives à l'une des faces de la rupture, les micrographies *b* à l'autre.

gilité mais elles apportent quelques précisions intéressantes :

— elles permettent d'évaluer facilement la proportion de rupture intergranulaire (100 % pour l'échantillon observé) ;

— elles précisent le rôle des inclusions, qui servent de germes à partir desquels les fa-

cettes se développent et ont tendance à fixer les arêtes des facettes.

2) Coupes micrographiques.

Les figures 68 *a* et *b* sont relatives à un échantillon de la coulée A fragilisé 500 heures à 650 °C. La figure *a* est une micrographie optique, la figure *b* a été obtenue en utilisant le



FIG. 68 *a* — $\times 100$
Nickel A, fragilisé 500 heures à 625 °C.
Micrographie optique.



FIG. 68 *b* $\times 100$
Même échantillon et même plage que 66 *a*.
Micrographie obtenue en microscopie à balayage.

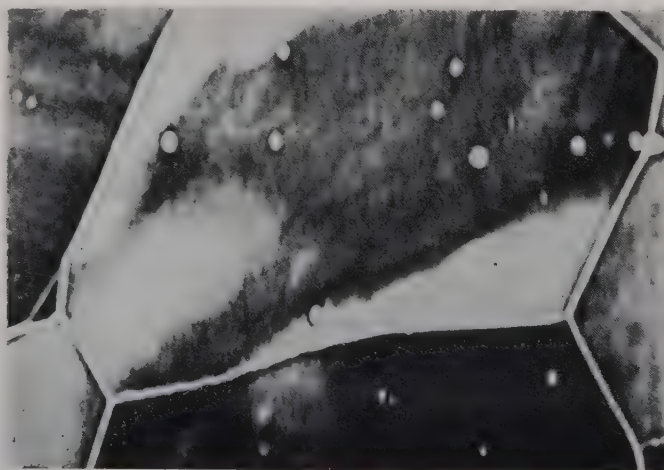


FIG. 69 $\times 100$
Même échantillon que figure 68.
Micrographie obtenue en microscopie à balayage.

courant échantillon. Elle montre que le contraste, dans ces conditions opératoires, dépend de l'orientation cristallographique (voir par exemple le contraste des petites macles le long du joint de grains sensiblement vertical). Dans la partie inférieure du grain qui est au centre de la figure 68 *b*, les régions situées à droite ont donc une orientation qui diffère sensible-

ment de l'orientation moyenne du grain ; ceci pourrait être l'indice d'une polygonisation ou de la présence de défauts dont la nature reste à déterminer. Aucun effet comparable n'est observable sur la micrographie optique 68 *a*.

La figure 69 montre un autre exemple de ce phénomène, qui, par ailleurs, est caractéristique de l'état fragile.

II. — RÉSULTATS RELATIFS AU FER

Ces résultats ont trait à la coulée de fer industriel refondu sous vide à laquelle il est fait allusion au paragraphe : Matériaux utilisés, et qui contient 0,08 % d'oxygène.

Le Centre de Recherches de la Société Métallurgique d'Imphy nous avait signalé certaines difficultés à laminier ce métal à froid lorsqu'il a été refroidi lentement, et aussi la présence dans certains cas, sur des surfaces de ruptures intergranulaires, de facettes intergranulaires.

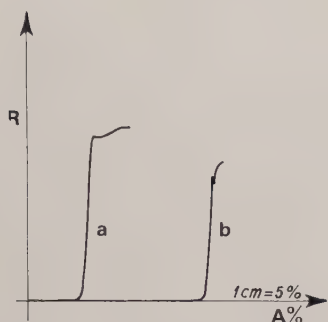


FIG. 70

Courbes de traction obtenues sur du fer à 0,08 % d'oxygène à -196°C .

- a) après 800°C , 1 h + T. E.;
- b) après 800°C , 1 h + T. E. + 350°C , 1 h.

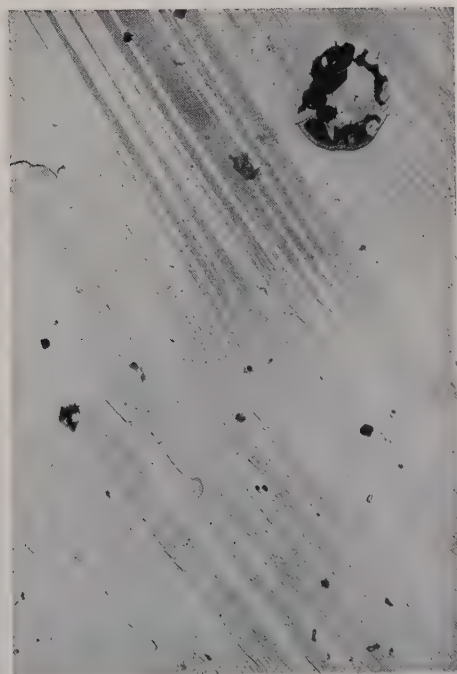


FIG. 71 $\times 10\,000$

Fer à 0,08 % d'oxygène; traité 1 h à $1\,000^{\circ}\text{C}$, puis 24 h à 450°C . Microfractographie.

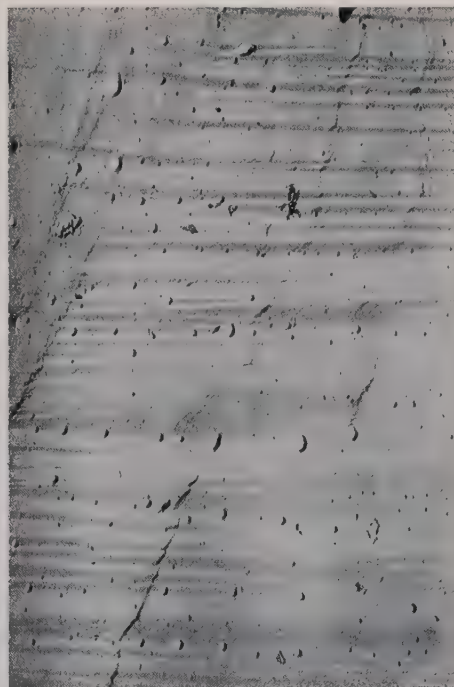


FIG. 72 $\times 10\,000$

Fer à 0,08 % d'oxygène traité 1 h à $1\,000^{\circ}\text{C}$, puis 100 h à 450°C . Microfractographie.

Nous avons effectivement observé, en effectuant des essais de traction à la température de l'azote liquide sur des éprouvettes ayant subi des maintiens de durée variable à la température de 350 °C ou de 450 °C, que dans ces conditions l'allongement à la rupture n'excède pas 2 à 3 %. Il est d'environ 10 % pour une éprouvette trempée à l'eau depuis 800 °C. Nous avons reproduit sur la figure 70 deux courbes de traction obtenues dans ces deux conditions différentes.

Dans le premier état, la surface de rupture à — 196 °C présente une proportion de zones intergranulaires qu'il est difficile de chiffrer mais qui est importante (10 à 60 % suivant le traitement thermique). Ces zones sont souvent couvertes de facettes (figure 71), bordées quelquefois par des empreintes de précipités (figure 72); cette dernière obser-

vation rejoint celles faites en microscopie à balayage sur les surfaces de rupture de nickel.

Cette coulée de fer nous paraît donc être le siège de phénomènes très semblables à ceux que nous avons observés sur le nickel. Ils sont plus difficiles à étudier du fait de la transformation $\alpha - \gamma$ et du mode de rupture du fer à basse température (faible déformation), mais les caractéristiques essentielles sont présentes : fragilité intergranulaire et facettes intergranulaires.

Il n'est pas impossible que l'étude des caractéristiques de résilience et de la température de transition soit plus intéressante dans ce cas que celle des caractéristiques de traction. Nous avons seulement cherché à montrer une certaine généralité des phénomènes étudiés.

QUATRIEME PARTIE

Discussion et conclusion

I. — DISCUSSION DES TECHNIQUES

A. - Détermination des orientations

Trois techniques sont en présence dans le cas des petits cristaux : utilisation des lignes de glissement, microdiagrammes de Laue, diagrammes de Kossel.

Nous avons vu que la première méthode peut rarement s'appliquer seule, par suite de la multiplicité des solutions possibles; cependant si l'on dispose d'un ordinateur la méthode de Bevis peut être mise en œuvre très facilement et contribuer à résoudre certains problèmes particuliers.

L'obtention des diagrammes de Laue est longue et difficile pour des cristaux de petite dimension : temps de pose pouvant aller jusqu'à 48 heures, positionnement délicat de l'échantillon, difficultés pour obtenir sur un même cliché les diagrammes de deux grains adjacents.

La technique des lignes de Kossel nous a paru la mieux adaptée à l'étude de notre problème; la caméra utilisée était rudimentaire, ce qui explique la faible précision de nos résultats (environ 2°) par rapport à ce que l'on trouve généralement dans la littérature. Il existe maintenant des caméras spécialement

adaptées à cet usage qui permettent à la fois d'obtenir une précision bien supérieure à celle des diagrammes de Laue et de travailler en réflexion. Deux inconvénients de cette méthode sont cependant à signaler :

— nécessité de disposer d'un ordinateur;

— immobilisation d'un appareillage coûteux (microsonde), mais ceci est compensé par un gain de temps considérable.

Par contre, l'utilisation de l'ordinateur permet d'automatiser jusqu'à un degré poussé l'exploitation des diagrammes : c'est ainsi que nous avons fait dessiner les projections stéréographiques automatiquement par un traceur de courbes; il serait sans doute possible d'aller plus loin, selon les besoins correspondant au problème posé.

B. - Mesures de paramètres

Nous avons cherché, en mesurant les paramètres après différents traitements thermiques, à déceler à partir des valeurs obtenues un indice des ségrégations intergranulaires. Bien qu'apparemment les diagrammes de Kossel ne nous aient pas permis d'obtenir une précision beaucoup supérieure à celle des méthodes classiques de rayons X, nous pensons

qu'intrinsèquement cette technique est meilleure. En effet, elle permet dans certains cas de « visualiser » des différences de paramètres faibles : il suffit de comparer les diagrammes obtenus sur certaines de nos coulées de nickel (fig. 63). Il ne faut pas non plus perdre de vue que nous l'avons utilisée dans de mauvaises conditions, en particulier avec une distance film-échantillon (300 mm au lieu de 120 chez certains auteurs). Il serait d'ailleurs souhaitable de pouvoir donner à l'échantillon l'orientation la plus favorable à la mesure.

Enfin, la méthode que nous avons choisie dans le cas du nickel (méthode de McKay) est basée sur des mesures d'« épaisseurs de lentilles », et l'une de ces « lentilles » au moins est mince et souvent mal définie. Nous cherchons par ailleurs à mettre au point une méthode plus générale basée sur des mesures de « diamètres de lentilles » ou d'autres distances séparant des points du diagramme largement sensibles aux variations de paramètres. Nous avons déterminé les points les plus intéressants dans le cas du nickel, il est aisé de le faire pour n'importe quel matériau.

C. - Techniques diverses

Il existe trois techniques auxquelles on pouvait envisager de faire appel pour mettre en évidence les ségrégations intergranulaires :

— l'analyse ionique : on analyse les ions émis par l'échantillon sous l'action d'un bombardement ionique primaire (Slodzian⁹⁶);

— les dosages par réaction nucléaire (Amel, Béranger, de Gelas et Lacombe⁹⁷). Ils sont utilisés essentiellement pour détecter le carbone et l'oxygène et donnent aussi des renseignements sur la localisation de ces éléments. Dans le cas de l'oxygène, on provoque au sein de l'échantillon en l'irradiant par un flux de deutons la réaction : $O^{16}(d, p)O^{17}$; l'oxygène éventuellement présent est mis en évidence par l'intermédiaire des protons produits par la réaction. Leur spectre d'énergie permet d'évaluer la concentration à une profondeur donnée, jusqu'à plusieurs dizaines de microns;

— la spectrométrie d'électrons Auger (Harris⁵²). Ces électrons sont émis, comme les rayons X, lors d'une transition d'un atome d'un état excité à un autre état excité. Ils ont une énergie caractéristique de la substance qui les émet, et faible (quelques centaines de volts); de plus le rendement de l'émission est important pour les éléments légers : ils peu-

vent donc servir à mettre en évidence la présence de ces éléments, en particulier sur une surface.

L'application de ces techniques à la détection des ségrégations intergranulaires, notamment en travaillant sur des surfaces de rupture n'a pas donné jusqu'à maintenant les résultats escomptés; on se heurte à plusieurs difficultés, en particulier celles dues à la géométrie de ces surfaces, peu favorable à l'obtention d'une bonne sensibilité; en outre, dès que la rupture a eu lieu, des éléments parasites se fixent par adsorption sur les surfaces créées : ceci rend actuellement impossible la détection de l'oxygène ségrégué aux joints de grains.

Il serait donc possible de progresser dans ce domaine :

— en travaillant sur des surfaces de rupture de bicristaux ayant des dimensions suffisantes;

— en cassant les échantillons sous ultravide, dans l'éventualité d'un dosage d'oxygène.

On se heurte évidemment à des problèmes technologiques importants. Pour la détection de ségrégations d'éléments tels que soufre, chrome et antimoine, la spectrométrie Auger a déjà donné des résultats encourageants (Harris⁵²).

II. — DISCUSSION DES RÉSULTATS MÉTALLURGIQUES

A. - Résultats relatifs aux ségrégations

1) Mesures de paramètres cristallins.

La différence de paramètre entre l'état fragile et l'état homogénéisé est parfois importante mais elle n'a pas toujours le même sens; de plus ses variations en fonction des teneurs en carbone ou en aluminium ne sont pas univoques.

Nous nous attendions à une diminution du paramètre, provoquée essentiellement par la migration vers les joints, pendant le traitement de fragilisation, des impuretés en insertion. Nos mesures montrent que les phénomènes sont plus complexes, le résultat final étant probablement la conséquence d'effets contradictoires dus aux différentes impuretés et aux interactions entre ses impuretés.

La technique des lignes de Kossel permettrait sans doute d'étudier ces phénomènes systématiquement.

2) Sensibilité des joints de grains aux réactifs chimiques.

Il y a lieu, dans ce domaine, de considérer trois types de joints :

- les joints ordinaires;
- les joints de macle cohérents;
- les joints de macle incohérents.

Nous avons vu que les premiers sont, à l'état fragile, beaucoup plus sensibles aux réactifs chimiques et au polissage électrolytique qu'à l'état homogénéisé : ceci constitue une preuve qu'ils sont bien le siège de ségrégations importantes.

Les joints de macle cohérents s'attaquent toujours très peu, ils sont donc peu sujets aux ségrégations; par contre, les joints de macle incohérents ont un comportement analogue à celui des joints ordinaires et sont donc également des pièges à impuretés.

Par ailleurs, on rencontre exceptionnellement des joints, autres que les joints de macle, qui soient peu attaqués à l'état fragile : ils ont probablement une structure particulière.

Ces observations sont en très bon accord avec celles de Aust, Westbrook et Rutter, relatives aux pics de dureté aux joints des grains⁶⁸ (ce pic est très faible pour les joints de macles) et à l'influence des impuretés et de la structure des joints sur leur mobilité⁹⁸.

B. - Nature des impuretés ségréguées

Nous espérons obtenir quelques renseignements sur la nature des impuretés ségréguées en comparant les résultats des essais de traction et des mesures de paramètres pour les deux séries de coulées B, C et D et E, F, G, à teneur en carbone variable et à teneur en aluminium variable.

En réalité, aucune conclusion précise ne peut être tirée de cette comparaison, d'une part, parce qu'on se trouve presque à la limite de sensibilité des techniques utilisées, mais surtout parce que les matériaux de départ ne sont pas assez purs et qu'on ne peut pas contrôler et doser avec une précision suffisante

toutes les impuretés (oxygène et soufre en particulier). Celles-ci peuvent avoir entre elles des interactions très complexes qui compliquent considérablement l'interprétation des résultats : nous rejoignons ici de nombreux auteurs, en particulier Westbrook⁶⁹ et McMahon⁷⁰, déjà cités dans la première partie de ce travail. Il semble qu'on ne puisse faire des progrès dans ce domaine qu'en partant de matériaux de départ très purs (zone fondue), contrôlées par des méthodes d'analyse chimiques très fines.

C. - Résultats négatifs à la structure des joints à facettes

1) Fréquence des orientations de coïncidence.

Nous avons vu que parmi les joints à facettes une proportion importante correspond, pour les deux cristaux adjacents, à une orientation relative voisine d'une orientation de coïncidence au sens de Brandon. Il est nécessaire, pour juger de la signification de ce résultat, de connaître la probabilité pour qu'il en soit ainsi dans le cas de deux grains quelconques. Nous allons évaluer cette probabilité, p , en nous plaçant d'un point de vue purement géométrique.

Une orientation de coïncidence peut être définie par un axe de rotation — rangée dense commune aux deux cristaux — et par une certaine rotation autour de cet axe. On peut, de plus, obtenir toutes les orientations de coïncidence correspondant à un indice supérieur à 1/19 en se limitant, au point de vue axe, aux directions [100], [110], [111] et [112].

Nous définirons l'écart à la coïncidence :

— d'une part par l'angle θ que font entre elles les directions des deux cristaux qui devraient être communes;

— d'autre part, par l'écart α entre l'angle réel dont sont tournés les deux cristaux l'un par rapport à l'autre (autour de cet axe) et l'angle théorique correspondant à l'orientation de coïncidence.

Considérons le cas où l'axe de rotation est un axe [100]. La probabilité pour qu'un axe [100] d'un cristal fasse avec un axe [100] de l'autre un angle inférieur à θ est, en première approximation :

$$\frac{2\pi(1 - \cos \theta)}{4\pi} \cdot 3 \cdot 3 \cdot 2.$$

La quantité $2\pi(1 - \cos \theta)$ est l'angle solide correspondant à un cône d'angle au sommet θ , les deux facteurs 3 tiennent compte du fait qu'il y a 3 directions $[100]$ pour chaque cristal, le facteur 2 du fait que le vecteur $[100]$ du second cristal peut être orienté, par rapport à celui du premier, dans un sens ou dans l'autre.

Considérons maintenant, à titre d'exemple, la coïncidence d'indice $1/5$ définie par une rotation de $36^\circ 9'$ autour de $[100]$. Nous prendrons en considération (fig. 73) les orientations telles que le pôle $[010]$ du second cristal soit à l'intérieur de l'arc AB de largeur α ; il faut également prendre en considération les 7 arcs déduits de AB par différentes symétries : rotation de $\pi/2$ autour de $[100]$, symétrie par rapport aux plans (011) et $(0\bar{1}1)$. Au total, si un axe $[100]$ est commun, la probabilité d'avoir la coïncidence d'indice $1/5$ est : $\frac{8\alpha}{2\pi}$

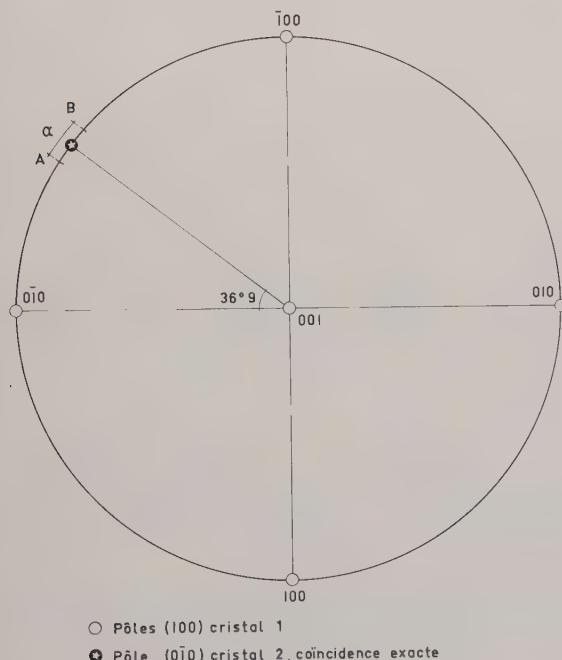


FIG. 73

Probabilité d'existence des orientations de coïncidence (voir texte).

La probabilité d'avoir effectivement cette coïncidence est donc :

$$\frac{2\pi(1 - \cos \theta)}{4\pi} \cdot 18 \cdot \frac{8\alpha}{2\pi}$$

Si l'on fait la somme de ces différentes probabilités pour toutes les coïncidences, il faut tenir compte, pour celles qui sont relatives à

un même axe, du recouvrement possible des différents arcs tels que AB. Nous avons alors trouvé, en prenant $\theta = \frac{\alpha}{2} = 5^\circ$, et déduction faite des macles, une probabilité :

$$p = 13,7 \%$$

Cette valeur est d'ailleurs une valeur par excès qui ne tient pas compte de tous les recouvrements possibles.

Sur les 12 joints de grains à facettes que nous avons examinés, et qui étaient choisis, d'après leur aspect micrographique, de façon à éviter les joints de macles incohérents, nous en avons trouvé 6 en relation de coïncidence, avec une approximation qui correspond sensiblement aux valeurs choisies plus haut pour α et θ .

Il semble donc bien qu'il y ait un rapport significatif entre réseau de coïncidence et joints à facettes.

2) Structure des facettes.

a) Joints de macle incohérents.

Les micrographies optiques ont montré que beaucoup de joints de grains à facettes sont des joints de macle incohérents (joints de type A et B, troisième partie, I.A.3); toutefois on ne connaît pas les plans d'accrolement des deux cristaux, autres que le plan (111) commun.

Nous avons vu que les impuretés ségrégent très peu vers les régions d'accrolement cohérent et relativement beaucoup vers les régions d'accrolement incohérent où elles peuvent être plus facilement accommodées.

a) Orientations de coïncidence.

D'après Brandon¹⁹, si deux grains sont dans une orientation voisine de la coïncidence, le joint qui les sépare a tendance, pour des raisons énergétiques, à suivre un plan dense du réseau de coïncidence. Si donc le joint a une orientation générale quelconque, il peut sembler normal qu'il adopte une configuration à facettes comme celle de la figure 5, extraite du travail de Brandon : des régions de bon accrolement où le joint suit un plan dense du réseau de coïncidence se succèdent avec des régions de mauvais accrolement.

Il existe une analogie entre les joints de macle et les joints de coïncidence. Il est plus que probable que, pour les seconds comme pour les premiers, les impuretés ségrégent peu vers les régions de bon accrolement, cohérentes,

et beaucoup vers les régions de mauvais accolement, incohérentes.

Ceci est d'ailleurs en bon accord avec les observations de Westbrook et Aust⁶⁸ sur la hauteur des pics de dureté relatifs à des joints de coïncidence.

Notons encore que le rapport des énergies interfaciales des régions de bon et de mauvais accolement est certainement différent selon que le joint contient ou non des impuretés ségrégées : si les régions cohérentes ont sans doute la même énergie dans les deux cas, les régions incohérentes, du fait de la ségrégation de certaines impuretés, doivent, d'après la loi de Gibbs, avoir une énergie plus faible. Ceci peut expliquer pourquoi les joints à facettes autres que les joints de macles incohérents existent à l'état fragile et non à l'état homogénéisé. Il est également possible, pour de telles structures, que les impuretés ségrégées agissent favorablement sur la cinétique de formation des facettes.

c) Autres cas.

Bien souvent, enfin, la présence des facettes n'est liée ni à une orientation de macle, ni à une orientation de coïncidence; il semble qu'alors elle ne dépende pas des paramètres qui définissent l'orientation relative des deux cristaux mais seulement des caractéristiques cristallographiques de la surface d'accolement elle-même. Il faudrait rechercher leur origine, comme dans le cas des facettes superficielles, dans la variation d'énergie des différentes surfaces d'accolement possibles en fonction des impuretés adsorbées, certaines d'entre elles étant particulièrement favorisées : c'est l'hypothèse déjà émise par Crussard et ses collaborateurs.

Nous n'avons recueilli dans ce domaine que des informations très imprécises (exemple 4, E, troisième partie).

D. - Fragilité et facettes

Nous avons vu que si toutes les coulées de nickel étudiées présentent une fragilité intergranulaire, seules les coulées A et D présentent des facettes observables par microfractographie. Il nous paraît donc peu probable que celles-ci soient responsables de la fragilité; nous ne sommes d'ailleurs pas certains qu'elles n'échappent pas à notre observation à l'état homogénéisé.

Les différents types de joints observés ne jouent pas nécessairement le même rôle :

— les joints de macles incohérents (type A et B) sont sans doute particulièrement fra-

giles puisqu'ils sont de bons pièges à impuretés; ils ne sont peut-être pas très favorables à la propagation des fissures;

— les joints de type C sont trop peu nombreux pour que leur rôle dans la propagation des fissures soit déterminant; leur influence ne peut être que limitée à l'amorçage.

Il serait sans doute intéressant de chercher à relier la fragilité à la fréquence des macles.

En réalité, le facteur qui nous paraît essentiel, puisque d'après les micrographies il y a ségrégation sur tous les joints (sauf les joints de macles cohérents) est l'influence des impuretés sur le terme σ de la formule de Griffith donnant la contrainte critique au delà de laquelle une fissure de longueur donnée, L , peut s'étendre :

$$S = \sqrt{\frac{8 \sigma G}{\pi L (1 - \nu)}} (*)$$

G : module d'Young;

ν : coefficient de Poisson.

E. - Structure interne des grains

Le traitement de fragilisation semble, dans le cas du nickel, provoquer des modifications de structure au cœur même des cristaux : celles-ci sont décelables par leur effet sur la dimension des taches des diagrammes de Lambot-Vassamillet, la largeur des lignes de Kossel, les effets de contraste en microscopie à balayage; nous avons aussi noté, parfois, une densité de dislocations importante en microscopie électronique.

Les modifications de structure contribuent probablement à amplifier l'effet des ségrégations intergranulaires; ce point reste à étudier.

F. - Généralités des phénomènes de fragilité et de striation intergranulaires

Crussard et ses collaborateurs ont montré que ces phénomènes ne sont pas spécifiques du nickel et nos observations sur le fer confirment ce point de vue. On rencontre d'ailleurs couramment en microfractographie des cas de fragilité très semblables dont l'importance métallurgique est grande : fragilité de revenu des aciers par exemple.

* Cette expression, réduite, n'est valable que pour un matériau très fragile; elle ne tient pas compte de l'énergie de déformation plastique.

Conclusions

Nous venons de discuter nos résultats en nous plaçant successivement à deux points de vue : celui des techniques et celui des résultats métallurgiques.

En ce qui concerne le premier point, l'essentiel de notre travail a consisté à développer la technique des lignes de Kossel en faisant appel à des moyens de calcul modernes. Il devient ainsi possible de l'utiliser pour déterminer commodément l'orientation d'un cristal ou l'orientation relative de deux cristaux : il faut une dizaine de minutes pour obtenir un diagramme et à peu près le même temps pour l'interpréter, les temps de calcul à l'ordinateur étant par ailleurs très modestes. On peut donc envisager d'aborder par cette technique, outre les problèmes cristallographiques classiques, tels que les relations d'orientation entre phases, ceux qui nécessitent des déterminations d'orientations très nombreuses : en particulier ceux où interviennent les joints de grains (recristallisation, fragilité intergranulaire).

Elle permet, de plus :

- de faire des déterminations de paramètres très précises et très localisées;
- de mettre en évidence la présence de défauts cristallins.

Au point de vue métallurgique, nos résultats les plus intéressants sont les suivants :

1) Relativement à la différence de paramètre entre l'état fragile et l'état homogénéisé,

certaines mesures laissent supposer que la répartition des impuretés n'est pas la même dans les deux états. Cette étude serait à développer à partir de matériaux de pureté bien connue.

2) Le fait que dans la moitié des cas étudiés la présence de facettes intergranulaires (nickel, coulée A) peut être reliée à l'existence d'une orientation de coïncidence pour les deux grains adjacents; ceci peut s'interpréter par les théories de Brandon sur la structure des joints de grains. Toutefois dans bien des cas la structure des facettes intergranulaires n'a pas pu être déterminée complètement.

3) Toujours dans le cadre des théories de Brandon, on sait qu'un joint doit être constitué de facettes où l'accolement entre les cristaux adjacents est bon, alternant avec des facettes où celui-ci est mauvais. On peut penser que c'est vers ces dernières que les impuretés ont tendance à ségréger.

Même si ces résultats sont entachés d'un certain facteur d'incertitude, nous pensons avoir montré l'intérêt des techniques utilisées; bien qu'elles ne soient pas aussi spectaculaires que la microscopie à émission de champ, elles constituent, conjointement avec la spectrométrie d'électrons Auger et les dosages par réaction nucléaire locale, un des rares moyens d'étude des joints de grains et des ségrégations d'impuretés dont ils sont le siège.

ANNEXE A

Méthode de Drazin et Otte pour la détermination des orientations à partir des lignes de glissement (système cubique à faces centrées).

Considérons les vecteurs unitaires $\vec{E}$, $\vec{F}$ et $\vec{G}$ portés par les trois directions de lignes de glissement observées à la surface du cristal. Soit $\vec{A}$, $\vec{B}$ et $\vec{C}$ les vecteurs unitaires normaux

aux plans (111) qui ont donné naissance à ces lignes de glissement. On a :

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = -\frac{1}{3}$$

(avec des conventions de sens convenables);

$$\vec{C} = \frac{\epsilon_1}{2} (\vec{A} + \vec{B}) + \epsilon_2 \sqrt{3} \vec{A} \wedge \vec{B}$$

$$\epsilon = \pm 1 \text{ (formule A.1).}$$

Cette dernière formule résulte de considérations élémentaires sur la géométrie du cube, les deux valeurs possibles pour ε_2 correspondent aux deux diagonales du cube autres que celles qui portent $\vec{A}$ et $\vec{B}$. Soit θ l'angle entre les vecteurs $\vec{E}$ et $\vec{F}$:

$$\vec{E} \cdot \vec{F} = \cos \theta;$$

$$\vec{A} \cdot \vec{E} = \vec{B} \cdot \vec{F} = \vec{C} \cdot \vec{G} = 0.$$

Dans le système de coordonnées représenté figure A.1, en posant

$$r = \sin \theta/2;$$

$$s = \cos \theta/2;$$

les composantes des différents vecteurs sont :

$$\vec{E} (O, r, s) \quad \vec{F} (O, -r, s)$$

$$\vec{A} (\cos \varphi, s \sin \varphi, -r \sin \varphi);$$

$$\vec{B} (\cos \psi, s \sin \psi, r \sin \psi).$$

D'où :

$$-\frac{1}{3} = \vec{A} \cdot \vec{B} = \cos \varphi \cos \psi + (s^2 - r^2) \sin \varphi \sin \psi \text{ (formule A.2).}$$

Cette relation relie les angles φ et ψ pour une valeur donnée de θ ; les vecteurs $\vec{A}$ et $\vec{B}$ ne peuvent être arbitraires et l'extrémité du vecteur $\vec{C}$ est donc située sur une courbe (C) dont Drazin et Otte donnent une représentation paramétrique, obtenue après plusieurs changements de variables à partir des formules A.1 et A.2 :

$$x_c = \frac{\varepsilon}{s(t^2 + 1)\sqrt{3}} (\delta R + (t^2 - 2)r)$$

$$y_c = \frac{\varepsilon s t}{s(t^2 + 1)\sqrt{3}} (\delta R - 3r)$$

$$z_c = \frac{\varepsilon \eta S}{s^2(t^2 + 1)\sqrt{3}} (\delta R + r)$$

avec

$$R = \sqrt{t^2 + 1 - 3r^2}$$

$$S = \sqrt{t^2(3s^2 - 1) + 2}$$

t doit varier de $-\infty$ à $+\infty$, ε , δ et η doivent prendre les valeurs ± 1 . Drazin et Otte ont étudié en détail la géométrie de cette courbe, ses symétries et la façon dont elle se modifie en fonction de l'angle θ .

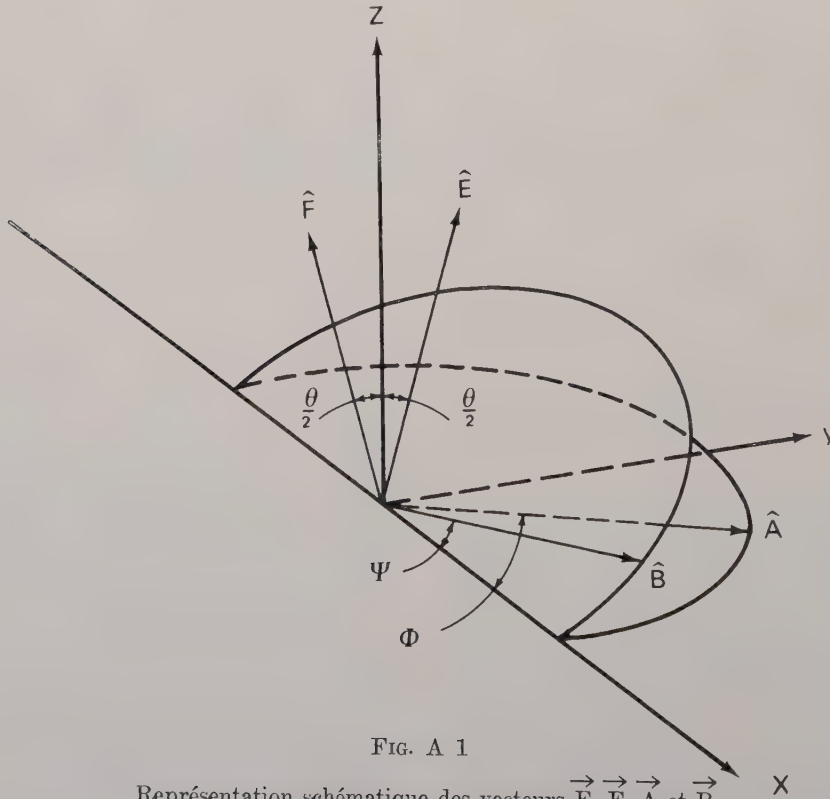


FIG. A 1

Représentation schématique des vecteurs $\vec{E}$, $\vec{F}$, $\vec{A}$ et $\vec{B}$.

Pratiquement :

— On calcule un certain nombre de points remarquables de la courbe (C) et on trace ses deux projections orthogonales sur les plans $x = 0$ et $z = 0$.

— A partir des projections orthogonales on construit sa projection stéréographique sur le plan xOy (plan de coupe du cristal).

— Les intersections de cette projection avec une droite GG' perpendiculaire à $\vec{G}$ dans le plan xOy donnent les positions possibles pour le point C, pôle du plan (111) relatif à la trace $\vec{G}$. Il y a deux ou quatre solutions suivant les valeurs de θ . Soit U l'une de celles-ci.

— On arrive alors à la situation de la figure A.2 : un pôle (111) est en U, un autre doit être sur EE' perpendiculaire à $\vec{E}$, un troisième sur FF' perpendiculaire à $\vec{F}$. On place le diamètre horizontal d'un abaque de Wulff suivant EE' (ou FF'). On construit par ailleurs sur papier transparent une projection stéréographique (111) du système cubique où figurent les pôles (111) autres que le pôle de projection : u_1, u_2, u_3 . On superpose la projection stéréographique de la courbe (C), l'abaque de Wulff et la projection (111) et par

rotation de celle-ci on amène sur un même parallèle le point U et un point u . L'angle ω qui permet de passer de u à U mesure la désorientation du cristal étudié par rapport à une orientation (111), l'axe de rotation étant défini par l'axe N.S. de l'abaque de Wulff (perpendiculaire à EE'). Le problème est donc résolu.

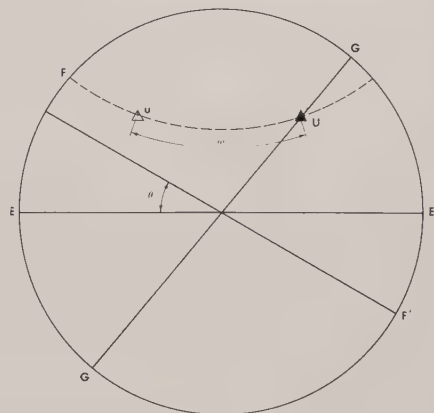


FIG. A 2

Détermination de l'orientation : EE' , FF' et GG' sont perpendiculaires à $\vec{E}$, $\vec{F}$ et $\vec{G}$; uU est un parallèle d'un abaque de Wulff dont l'équateur serait EE' .

ANNEXE B

Méthode de Bevis, Heckscher et Crocker pour la détermination des orientations à partir des traces de trois plans cristallographiques équivalents sur un plan donné.

Reportons-nous à la figure 22 de la deuxième partie. Les quantités a, b, c fixent la position du triangle LMN sur le trièdre O, ABC constitué par les 3 plans cristallographiques équivalents, en général trois plans (111); ce sont les inverses des indices de Miller du plan de

ce triangle dans le système de coordonnées constitué par le trièdre.

$$\begin{aligned} \text{Si l'on pose} \quad a &= 1, \\ \left(\frac{\sin N}{\sin L} \right)^2 &= r, \\ \left(\frac{\sin M}{\sin L} \right)^2 &= s, \end{aligned}$$

les relations trigonométriques entre les côtés

des différents triangles LMN, OLN, OMN, permettent d'écrire :

$$b^2 + 1 - 2 b \cos \beta = r l^2$$

$$c^2 + 1 - 2 c \cos \beta = s l^2$$

$$b^2 + c^2 - 2 b c \cos \beta = l^2$$

$$(l = MN)$$

Eliminant b et l^2 entre ces trois équations, on obtient une équation du quatrième degré en c :

$$C_0 + C_1 c + C_2 c^2 + C_3 c^3 + C_4 c^4 = 0,$$

avec

$$C_4 = \{(-r + s + 1)^2 - 4 s \cos^2 \beta\}$$

$$C_1 = 4 \cos \beta \{(-r + s + 1)(r - 1) + s(r - s + 1) \cos \beta + 2 s \cos^2 \beta\}$$

$$C_2 = 2 \{-(r + s + 1)(r + s - 1) + 2[(r - 1)^2 - (r + 1)s + 2s^2] \cos^2 \beta - 4(r + 1)s \cos^2 \beta\}$$

$$C_3 = 4 \cos \beta \{-(r + s - 1)(r - 1) + s(r - s + 1) \cos \beta + 2 r s \cos^2 \beta\}$$

$$C_4 = \{(r + s - 1)^2 - 4 r s \cos^2 \beta\}$$

On peut résoudre cette équation par une méthode de calcul numérique faisant appel à un ordinateur; c étant déterminé, b est donné par la relation :

$$b = \frac{(r - 1)(c^2 + 1 - 2 c \cos \beta) + s(c^2 - 1)}{2 s(c - 1) \cos \beta}$$

Les indices de Miller du plan LMN sont alors connus, dans le système de coordonnées constitué par les diagonales du cube; on peut retourner au système usuel par la transformation :

$$(h_{l/\text{arêtes}}) = (h_{l/\text{diagonales}}) \begin{vmatrix} \bar{1} & 1 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 1 & \bar{1} \end{vmatrix}$$

On connaît alors les indices de la normale au cristal; l'ambiguïté qui subsiste quant à une rotation autour de cette normale peut être levée en comparant les traces des plans (111), construites sur une projection stéréographique dont le pôle est celui du plan LMN, avec les lignes de glissement effectivement observées.

ANNEXE C

Démonstration des formules de Pitsch (formules 9 et 11, deuxième partie).

1) Formules 9.

La figure C.1 représente le triangle SP_1P_2 de la figure 29; S est la source de rayons X, P_1 et P_2 deux points d'intersection de lignes de Kossel sur le diagramme.

Il existe entre les différents éléments de cette figure les relations suivantes :

$$h_1 = m \sin \varphi_1 = d_1 \sin [\pi - (\varepsilon + \varphi_1)] \\ = d_1 \sin (\varepsilon + \varphi_1)$$

$$h_2 = m \sin \varphi_2 = d_2 \sin (\varepsilon - \varphi_2)$$

D'où :

$$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = \frac{\cotg \varphi_1 + \cotg \varepsilon}{\cotg \varphi_2 - \cotg \varepsilon}$$

$$\cotg \varepsilon = \frac{d_2 \cotg \varphi_2 - d_1 \cotg \varphi_1}{d_1 + d_2}$$

Si le point T est extérieur à P_1P_2 , on trouve de même :

$$\cotg \varepsilon = - \frac{d_2 \cotg \varphi_2 - d_1 \cotg \varphi_1}{d_2 - d_1}$$

Les formules relatives à η se démontrent de la même façon.

2) Formules 11.

La figure C.1 montre également que :

$$\vec{P_1T} = \vec{ST} - \vec{SP_1} = m \vec{r_T} - l_1 \vec{r_1}$$

et que :

$$\frac{d_1}{\sin \varphi_1} = \frac{l_1}{\sin \varepsilon} = \frac{m}{\sin \alpha}$$

d'où :

$$\frac{m}{l_1} = \frac{\sin \varepsilon}{\sin \alpha}$$

Le vecteur $\vec{r_{12}} = \frac{-\vec{P_1T}}{l_1}$ est porté par P_1P_2 :

$$\vec{r_{12}} = \vec{r_1} - \frac{\sin \alpha}{\sin \varepsilon} \cdot \vec{r_T}$$

Contrairement à $\vec{r_1}$ et $\vec{r_T}$, ce vecteur n'est pas unitaire. Le vecteur $\vec{r_{34}}$ est déterminé de façon semblable.

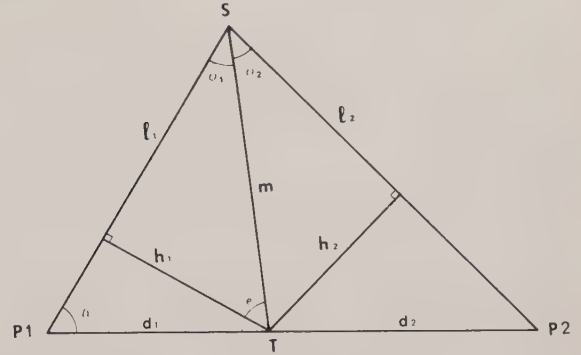


FIG. C 1

Démonstration des formules de Pitsch.

ANNEXE D

Démonstration de la formule de MacKay pour la mesure des paramètres (formule 12, deuxième partie).

Si les lignes de Kossel 222 et 004 sont exactement tangentes, la somme des demi-angles au sommet des deux cônes de Kossel correspondants doit être égale à l'angle des directions 004 et 222 :

$$\left(\frac{\pi}{2} - \theta_{004}\right) + \left(\frac{\pi}{2} - \theta_{222}\right) = \text{Arc cos } \frac{1}{\sqrt{3}}$$

D'où :

$$\cos(\theta_{004} + \theta_{222}) = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\sin \theta_{004} \cdot \sin \theta_{222} - \cos \theta_{004} \cdot \cos \theta_{222} = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (\text{formule D.1})$$

Or :

$$\sin \theta_{004} = \frac{\lambda}{2 d_{004}} = \frac{2\lambda}{a}; \quad \cos \theta_{004} = \sqrt{1 - (4\lambda^2/a^2)}$$

$$\sin \theta_{222} = \frac{\lambda}{2 d_{222}} = \frac{\lambda \sqrt{3}}{a}; \quad \cos \theta_{222} = \sqrt{1 - (3\lambda^2/a^2)}$$

En portant dans la formule D.1 et en élevant au carré, on trouve facilement :

$$a = \frac{3}{\sqrt{2}} \lambda$$

C'est la formule de MacKay, reliant le paramètre à la longueur d'onde pour la coïncidence exacte.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. CRUSSARD, J. PLATEAU et G. HENRY. — IV^e Colloque de Métallurgie du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, juin 1960, 7 (Presses Universitaires de France).
2. J. PLATEAU, G. HENRY et C. CRUSSARD. — *Iron Steel Inst.*, Special Report n° 64, 157.
3. D. McLEAN. — « Grain Boundaries in Metals » (Oxford, Clarendon Press, 1957).
4. S. AMELINCKX et W. DEKEYSER. — *Solid State Physics*, 1959, 8, 327.
5. W. ROSENHAIN et J. C. W. HUMPHREY. — *J. Iron Steel Inst.*, 1913, 87, 219.
6. F. HARGREAVES et R. J. HILLS. — *J. Inst. Metals*, 1929, 41, 257.
7. N. F. MOTT. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, 60, 391.
8. R. C. GIFFKINS. — *Mater. Sc. Eng.*, 1967, 2, 181.
9. T. S. KE. — *J. Appl. Phys.*, 1949 22, 274.
10. R. N. STEVENS. — *Met., Rev.*, 1966, 11, 129.
11. J. M. BURGERS. — *Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 1939, 42, 293.
12. W. L. BRAGG. — *Proc. Phys. Soc.*, 1940, 52, 54.
13. W. T. READ et W. SHOCKLEY. — *Phys. Rev.*, 1950, 78, 275.
14. R. SMOLUCHOWSKI. — *Phys. Rev.*, 1953, 87, 482.
15. J. FRIEDEL, B. CULLITY et C. CRUSSARD. — *Acta Met.*, 1953, 1, 79.
16. N. F. MOTT et H. JONES. — « Theory of Metals and Alloys » (Oxford University Presse, 1936), 23.
17. F. SEITZ. — « Theory of Solids » (New York, McGraw-Hill, 1940, 3).
18. D. G. BRANDON, B. RALPH, S. RANGANATHAN et M. S. WALD. — *Acta Met.*, 1964, 12, 813.
19. D. G. BRANDON. — *Acta Met.*, 1966, 14, 1479.
20. F. C. FRANK. — Research Laboratory Lecture, sept. 1958.
21. M. L. KRONBERG et F. H. WILSON. — *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Engrs.*, 1949, 185, 501.
22. G. FRIEDEL. — « Leçons de cristallographie » (Berger-Levrault, 1926).
23. C. GOUX. — *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 1961, 58, 661 et 769.
24. W. BOLLMANN. — *Phil. Mag.*, 1967, 140, 363 et 383.
25. W. BOLLMAN et A. J. PERRY. — *Phil. Mag.*, 1969, 163, 33.
26. C. HERRING. — « Structure and Properties of Surfaces », 5 (University of Chicago Press, 1952).
27. K. T. AUST et B. CHALMERS. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, 201, 210 et 1950, 204, 359.
28. G. E. RHEAD. — *Acta Met.*, 1963, 11, 1035.
29. H. MYKURA. — *Acta Met.*, 1961, 9, 570.
30. J. L. MEIJERING. — *Acta Met.*, 1968, 14, 251.
31. N. A. GJOSTEIN, H. A. DOMIAN, H. I. AARONSON et E. EICHEN. — *Acta Met.*, 1966, 14, 1637.
32. J. MOREAU et J. BÉNARD. — *C.R.A.S.*, 1956, 242, 1724.
33. G. E. RHEAD et H. MYKURA. — *Acta Met.*, 1962, 10, 843.
34. G. E. RHEAD et M. McLEAN. — *Acta Met.*, 1964, 12, 401.
35. J. L. MEIJERING. — *Acta Met.*, 1963, 11, 847.
36. N. A. GJOSTEIN. — *Acta Met.*, 1963, 11, 957.
37. N. A. GJOSTEIN. — *Acta Met.*, 1963, 11, 969.
38. J. PERDEREAU. — Thèse, Paris, 1968.
39. J. H. WESTBROOK. — *Met. Rev.*, 1964, 9, 415.
40. V. I. ARKHAROV, S. I. IVANOVSKAYA, N. S. KOLESNIKOVA et T. A. FOFANOVA. — *Fizika Metallov i Metallovedenie* (1956), 2, 57.
41. J. H. WESTBROOK et D. L. WOOD. — *J. Inst. Metals*, 1962-1963, 91, 174.
42. M. C. INMAN et H. R. TIPLER. — *Acta Met.*, 1958, 6, 73.
43. N. G. AINSLIE, R. E. HOFFMAN et A. U. SEYBOLT. — *Acta Met.*, 1960, 8, 523.
44. C. LEYMONIE, P. COULOMB et P. LACOMBE. — *C.R.A.S.*, 1957, 245, 931.
45. F. WEINBEG. — *Trans. Met. Soc., A.I.M.E.*, 227, 222.
46. W. R. THOMAS et B. CHALMERS. — *Acta Met.*, 1955, 3, 17.
47. A. GLAZUNOV, J. PAUKNER et V. VONDRASEK. — *Chem. Listy*, 1941, 35, 17.
48. M. R. ACHTER et R. SMOLUCHOWSKI. — « The Physics of Powder Metallurgy », 1951, 77 (Edited by W. E. Kingston) : New-York et Londres (McGraw-Hill).
49. D. G. BRANDON, B. RALPH, S. RANGANATHAN et M. S. WALD. — *Acta Met.*, 1964, 12, 813.
50. S. L. CUNDY, A. J. F. METHERELL, M. J. WHELAN, P. N. T. UNWIN et R. B. NICHOLSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1968, A 307, 267.
51. P. W. PALMBERG. — Colloque International sur la structure et les propriétés des surfaces solides. Paris, juillet 1969.
52. L. A. HARRIS. — *J. Appl. Phys.*, 1968, 39, 1419 et 1428.
53. V. A. PHILLIPS. — *Acta Met.*, 1963, 11, 1139.
54. D. McLEAN. — IV^e Colloque de Métallurgie du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, juin 1960, 85 (Presses Universitaires de France).
55. E. C. W. PERRYMAN. — *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 1953, 197, 906.
56. V. I. ARKHAROV et N. N. SKORNYAKOV. — « Doklady Akad. Nauk SSSR », 1953, 89, 841. Traduction NSF n° 96.
57. V. I. ARKHAROV et N. N. SKORNYAKOV. — « Trudy Inst. Fiz. Metal., Akad. Nauk SSSR, Ural'Filial », 1955, 16, 75.

58. V. I. ARKHAROV, B. S. BORISOV et S. D. VANGENGHEIM. — *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 1960, 10, 367; *Physics Metals Metallography*, 1960, 10, 53.
59. V. I. ARKHAROV, B. S. BORISOV et S. D. VANGENGHEIM. — *Ibid*, 1961, 11, 388; 1961, 11, 64.
60. V. I. ARKHAROV, B. N. VARSKOY et N. N. SKORNYAKOV. — « Dokl. Akad. Nauk SSSR », 1953, 89, 1003; traduction NSF n° 45.
61. S. WHITE, C. M. ADAMS et J. WULFF. — Travail non publié, cité dans la référence 54.
62. M. C. INMAN et H. R. TIPLER. — *Met. Rev.*, 1963, 8, 105.
63. J. H. WESTBROOK, A. U. SEYBOLT et A. J. PEAT. — *J. Electrochem. Soc.*, 1964, 111, 888.
64. J. H. WESTBROOK et D. L. WOOD. — *Nature*, 1961, 192, 1280.
65. J. W. RUTTER et K. T. AUST. — *Trans. Met. Soc. AIME*, 1960, 218, 682.
66. O. DIMITROV. — *Mém. Scient. Rev. Mét.* (1965), 62, 59.
67. T. ROSSO, M. AUCOUTURIER et P. LACOMBE. — *Scripta Met.*, 1968, 2, 393.
68. J. H. WESTBROOK et K. T. AUST. — *Acta Met.*, 1963, 11, 1151.
69. J. H. WESTBROOK. — *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1963, 56, 377.
70. J. H. WESTBROOK et S. FLOREEN. — Travail non publié, cité dans la référence 39.
71. V. I. ARKHAROV et A. A. PEN'TINA. — *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 1957, 5, 68; *Physics Metals Metallography*, 1957, 5, 52.
72. L. COLOMBIER. — *Métaux et Corrosion*, 1950, 304, 91.
73. B. E. HOPKINS et H. R. TIPLER. — *J. Iron Steel Inst.*, 1954, 177, 110 et 1958, 188, 218.
74. J. R. LOW et R. G. FEUSTEL. — *Acta Met.*, 1953, 1, p. 185.
75. W. P. REES, B. E. HOPKINS et H. R. TIPLER. — *J. Iron Steel Inst.*, 1951, 169, 157.
76. C. J. McMAHON. — *Acta Met.*, 1966, 14, 839.
77. J. M. CAPUS. — *A.S.T.M.*, S.T.P. 407, 1968, p. 3-19.
78. C. J. McMAHON jr. — *A.S.T.M.*, S.T.P. 407, 1968, p. 127-167.
79. G. HENRY, J. PLATEAU, X. WACHÉ, Mlle M. GERBER, I. BEHAR et C. CRUSSARD. — *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 1959, 56, 417.
80. K. M. OLSEN. — *Trans. ASM*, 1960, 52, 545.
81. B. DUBOIS et O. DIMITROU. — *C.R.A.S.*, 1966, 262, 807.
82. E. A. GUGGENHEIM. — « *Handbuch der Physik* », volume III/2, p. 1 (Springer Verlag, 1959).
83. K. T. AUST. — General Electric Report 67-C-358 (oct. 1967).
84. C. S. BARRETT. — « *Structure of Metals* » (McGraw Hill, New-York, 1952), p. 41.
85. B. D. CULLITY. — « *Elements of X-Ray Diffraction* » (Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1956).
86. H. MYKURA. — *Bull. Inst. Met.*, 1958, 4, 102. *Acta Met.*, 1961, 9, 570.
87. M. P. DRAZIN et H. M. OTTE. — *Phys. Stat. Sol.*, 1963, 3, 824.
88. M. BEVIS, F. HECKSCHER et A. G. CROCKER. — *Phys. Stat. Sol.*, 1964, 6, 355.
89. R. TIXIER et C. WACHÉ. — Rapport IRSID, RE PHY. AP. 326, déc. 1968.
90. K. LONSDALE. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1947, A 240, 219.
91. R. E. HANNEMAN, R. E. OGILVIE et A. MODRZEJEWSKI. — *J. Appl. Phys.*, 1962, 33, 1429.
92. J. FRAZER et G. ARRHENIUS. — IV^e Congrès international sur l'Optique des Rayons X et la Microanalyse, Orsay (sept 1965), 516 (Hermann).
93. W. G. MORRIS. — General Electric Report n° 66, C 217 (juillet 1966).
94. P. L. RYDER, H. HALBIG et W. PITTSCH. — *Mikrochimica Acta*, 1967, suppl. II, 123.
95. K. J. M. McKAY. — IV^e Congrès international sur l'Optique des Rayons X et la Microanalyse, Orsay (sept 1965), 544 (Hermann).
96. G. SLODZIAN. — Thèse, Paris, 1964 (Masson).
97. G. AMSEL, G. BÉRANGER, B. de GELAS et P. LACOMBE. — *J. Appl. phys.*, 1968, 39, 2246.
98. K. T. AUST et J. W. RUTTER. — « *Recovery and Recrystallization of Metals* » (Interscience, New-York, 1963), p. 131.

Extrait de " Métaux, Corrosion, Industrie ", n°s 546, février 1971, 547, mars 1971, 548, avril 1971 et 550, juin 1971
